

Q
33
A6X
NH

2

x

ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA

ARGENTINA

DIRECTOR : Cap. de Navío (R.) EMILIO L. DIAZ



MAYO-JUNIO 1968 — ENTREGAS V-VI — TOMO CLXXXV

SUMARIO

SERIE I, CIENCIAS,

Nº 15

Pág.

- FERNANDO VOLPONI Y HÉCTOR MARCONI. — Sobre la distribución espacial de la actividad sísmica..... 105
- HÉCTOR FERNÁNDEZ, WALTER JUNG Y GUSTAVO GUERRA. — Contribución a la química del ácido sórbico..... 119
- M. A. COPELLO Y E. A. DE DOREMAN. — El empleo del bismuto (III) en la determinación quelatovolumétrica del ión fosfato..... 129

INSTITUTO DE ALTOS ESTUDIOS ELECTRICOS

- J-P. ROUX, Centrales nucleares. II. Los materiales nucleares no combustibles
(Continuación)..... 136

BUENOS AIRES
AVDA. SANTA FE 1145

1968

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

SOCIOS HONORARIOS

Ing. Enrique Butty	Dr. Alberto Einstein †	Dr. César Lombroso †
Dr. Bernardo A. Houssay	Dr. Enrique Ferri †	Ing. Guillermo Marconi †
Dr. Selman Waksman	Dr. Angel Gallardo †	Dr. J. Mendizábal Tamborel
Dr. Florentino Ameghino †	Dr. Benjamín A. Gould †	Dr. Walter Nernst †
Dr. Valentín Balbín †	Dr. Cristóbal M. Hicken †	Dr. R. A. Phillippi †
Ing. Santiago E. Barabino †	Dr. Eduardo L. Holmberg †	Dr. Guillermo Rawson †
Dr. Carlos Berg †	Ing. Luis A. Huergo †	Dr. Alfredo Sordelli †
Dr. Germán Burmeister †	Ing. Eduardo Huergo †	Dr. Carlos Spegazzini †
Ing. Vicente Castro †	Dr. Mario Isola †	Dr. Pedro Visca †
Ing. Enrique Chanourdie †	Dr. Juan J. J. Kyle †	Dr. Estanislao S. Zeballos †
Dr. Carlos Darwin †		

JUNTA DIRECTIVA

(1966-1967)

<i>Presidente</i>	Ing. José S. Gandolfo
<i>Vicepresidente 1º</i>	Dr. César A. de la Vega
<i>Vicepresidente 2º</i>	Dr. Roberto F. Recoder
<i>Secretario</i>	Ing. Agr. Eduardo Pous Peña
<i>Prosecretario</i>	Dr. Aldo R. J. Paoli
<i>Tesorero</i>	Agrim. Antonio M. Saralegui
<i>Bibliotecario</i>	Dr. Horacio H. Camacho
<i>Vocales Titulares :</i>	Ing. Agr. Santiago Boaglio
	Ing. Adolfo J. Brané
	Ing. Agr. Juan J. Burgos
	Ing. Nicolás Konzewitsch
	Dr. Martiniano Leguizamón Pondal
	Ing. Sigfrido Lichtenthal
	Ing. Carlos A. J. Mari
	Dr. Alfredo Pavlovsky
	Ing. Alberto Bilotti
	Ing. Eduardo Braun Cantilo
	Dr. Benito S. Colqui
	Dr. Fernando D. Díaz Solá
	Ing. Andrés E. Garlan
	Dr. Jorge R. A. Vanossi

Vocales Suplentes :

SECCIONES DEL INTERIOR

Comisión Directiva

San Juan

<i>Presidente</i>
Doctor Indalecio Carmona Ríos
<i>Vicepresidente</i>
Ingeniero Fernando Volponi
<i>Secretario</i>
Doctor Pablo A. Del Carril
<i>Tesorero</i>
Cont. Púb. Duilio S. Graffigna
<i>Vocales</i>
Ingeniero Ramón Ruiz Bates
Ingeniero Federico Rocha
Doctor Antonio Aguilar

Santa Fe

<i>Presidente</i>
Dr. Argentino A. Bonetto
<i>Vicepresidente</i>
Dr. Ezio Emiliani
<i>Secretario</i>
Prof. Clarice T. Pignalberi
<i>Tesorero</i>
Ing. Quím. Enrique A. Virasoro
<i>Vocales</i>
Ing. Quím. Guillermo Berraz
Ing. José M. Parera

ADVERTENCIA. — Los colaboradores de los Anales son personalmente responsables de la tesis sustentada en sus escritos. Los que deseen tirada aparte de 50 ejemplares de sus artículos, deben solicitarla por escrito. Art. 10 del Reglamento de los «ANALE» (modificado por la J. D. en su sesión de fecha 4 de Septiembre de 1941). Los escritos originales destinados a la Dirección de los «Anales», serán remitidos a la Gerencia de la Sociedad, Avenida Santa Fe 1145, a los efectos de registrar la fecha de entrega para luego enviarlos al señor Director.

VALENTINUZZI, MAXIMO y VAZQUEZ, TEODOMIRO

Desarrollo de cultivos de «Tetrahymena pyriformis» en el campo magnético estático homogéneo

Kolonioj de *Tetrahymena pyriformis* kultivitaj en medioj de difinita kompozicio montris malpligrandan kvanton de individuoj kiam ili estis metitaj sub la agado de statika homogena magneta kampo dum egale separataj periodoj de ses horoj ĉiu dudek kvar horoj dum sepdek du horoj (do dekok horaj de submetado entute). La forto de la kampo estis 2.000 oersted ĝis 8.000 oersted, kaj la diferencoj inter kultivoj traktitaj kaj ne traktitaj atingis valorojn de 10 % ĝis 80 %, multaj el ili je ebleconivelejo de 5 % aŭ malpligranda. Tiuj-ĉi rezultoj akceptigas la fakton ke la magneta agado kaŭzas malpermeson de kreskado kaj diviĝo de tiu-ĉi protozoo.

Anales Soc. Cient. Argentina, CLXXXV, Enero-Febrero 1968, pgs. 3-30.

ZAMPIGHI, G., BERDICHEWSKY, S. y KITTL, P.

Conocimientos actuales sobre dientes, especialmente los obtenidos por microscopía electrónica

The present bibliography on electron microscopy of enamel and dentine is reviewed, separating the odontogenesis (amelogenesis and dentinogenesis) from the study of calcified teeth. Today ideas about the deposit of the organic matrix, its shape, orientation and way of appearance are revised. For the inorganic part, the size of crystals, shape, growth and orientation, are treated.

For the mature teeth we analyse both inorganic and organic components in regard to shape, composition, location and correspondence among them. Special reference is made on crystal morphology and size. Also we revise structures which described under electron microscopy show an interpretation other than under optical microscopy; as is the case, in enamel, for rods, interrod substance, rods sheaths, Hunter-Schrager bands, rods lamellas and Retziuss striae. The same holds true for peritubular and interbular dentine, Newmann sheaths, calcospherites and correspondence between odontoblastic process and neighboring structures.

Topics not well understood yet and others showing unsatisfactory results, are summarized.

Anales Soc. Cient. Argentina, CLXXXV, Marzo-Abril 1968, pgs. 57-87.

VOLPONI, FERNANDO y MARCONI, HECTOR

Sobre la distribución espacial de la actividad sísmica

The spatial distribution of seismic activity in a zone comprised between parallels 31° and 32°, South latitude, and longitudes 68° and 69°30' West, is studied. We found such activity largely concentrated in a rather small volumen, around 100 Km long in a East-West direction, 30 Km width, and to a depth of 70 to 100 Km approximately. This concentration is clearly seen in the frequency curve for earthquakes of 1 to 4.5. Richter magnitude. A theoretical distribution curve was calculated for comparative analysis purpose, Earthquakes of higher magnitude, for which available data are scanty, do not show the same distribution curve, been more scattered both horizontally and vertically.

Anales Soc. Cient. Argentina, CLXXXV, Mayo-Junio 1968, pgs. 105-118.

SMITHSONIAN INSTITUTION NOV 21 1968

FERNANDEZ, HECTOR, JUNG, WALTER y GUERRA, GUSTAVO

Contribución a la química del ácido sórbico

Die Alkalisalze und Eralkalisalze der Sorbinsäure sind wasserlöslich, die Schwermetallionen geben im allgemeinen schwerlösliche Salze, doch sind die Ferro-, Kobalto- und Nickelosalze in Wasser löslich. In sauren Lösungen fällt freie Sorbinsäure aus, die jedoch in Alkohol löslich ist. Oxydationsmittel werden von Sorbinsäure zumeist reduziert, Jod nur sehr schwach, Brom dagegen wird rasch entfärbt. Dichromate bilden Chromsalze, Permanganate (sauer) bräunliche Reduktionsprodukte, in alkalischem Medium bilden sich Manganate. Quantitativ kann Sorbinsäure alkalimetrisch in hydroalkoholischer Lösung exakt titriert werden, auch die argentometrische Technik gibt genaue Resultate in neutraler Lösung. Die Addition von Brom führt nicht zu definierten Di- und Tetrabromsubstitutionsprodukten, sondern sie geht sogar neben ein Pentabromprodukt heraus, sodass auch eine Substitutionsreaktion angenommen werden muss. Es wird auch auf die empfindliche Nachweisreaktion mit Seleniten in salzsaurem Medium hingewiesen.

Anales Soc. Cient. Argentina, CLXXXV, Mayo-Junio 1968, pgs. 119-128.

COPELLO, M. A. y DORFMAN, E. A. DE

El empleo del bismuto (III) en la determinación quelatovolumétrica del ión fosfato

A quelatovolumetric method is proposed for the determination of the phosphate anion. The method is based on ion precipitation through an excess of Bi (III) solution at pH values between 0,5 and 0,7 and a subsequent titration of Bi (III) excess with a EDTA 0,01 F solution. The end point is potentiometrically determined using the mercury-mercury (II) edetate as indicator electrode the one of glass as reference. The typical relative deviation of the method is $\pm 0,002\%$.

Anales Soc. Cient. Argentina, CLXXXV, Mayo-Junio 1968, pgs. 129-135.

SOBRE LA DISTRIBUCION ESPACIAL DE LA ACTIVIDAD SISMICA

POR FERNANDO VOLPONI¹ y HECTOR MARCONI²

RESUMEN

Hemos analizado la distribución espacial de la actividad sísmica en una zona comprendida entre los 31 y 32 grados de latitud Sud, y entre los 68 y 69,5 grados de longitud Oeste, y hemos comprobado que se encuentra notablemente concentrada en un volumen activo relativamente reducido, que se extiende más de 100 km en dirección Este-Oeste, unos 30 km en dirección Norte-Sud, y entre las profundidades de 70 y 100 km aproximadamente. La concentración se observa claramente en la curva de distribución de frecuencia de los sismos cuya magnitud Richter está comprendida entre 1 y 4,5. Para el análisis se ha calculado una distribución teórica de comparación. Los terremotos de magnitud mayor, de los cuales se tiene todavía una información insuficiente, no satisfacen la misma curva de distribución, se encuentran más repartidos, tanto en sentido horizontal como en el vertical.

SUMMARY

The spatial distribution of seismic activity in a zone comprised between parallels 31° and 32°, South latitude, and longitudes 68° and 69°30' West, is studied. We found such activity largely concentrated in a rather small volumen, around 100 Km long in a East-West direction, 30 Km width, an to a depth of 70 to 100 Km aproximately. This concentration is clearly seen in the frequency curve for earthquakes of 1 to 4,5. Richter magnitude. A theoretical distribution curve was calculated for comparative analysis purpose; Earthquakes of higher magnitude, for which available data are scanty, do not show the same distribution curve, been more scattered both horizontally and vertically.

¹ Director del Inst. Sism. Zonda de la Universidad Nacional de Cuyo. Investigador del Con. Nac. de Invest. Cient. y Técnicas.

² Auxiliar del Inst. Sism. Zonda.

INTRODUCCION

El problema de la distribución espacial de la actividad sísmica es frecuentemente citado en numerosos trabajos, aunque a veces los trabajos no fueron especialmente programados para el estudio de ese problema.

En lo que sigue vamos a estudiar algunos datos experimentales que hemos obtenido en una zona que está al pie de la Precordi-

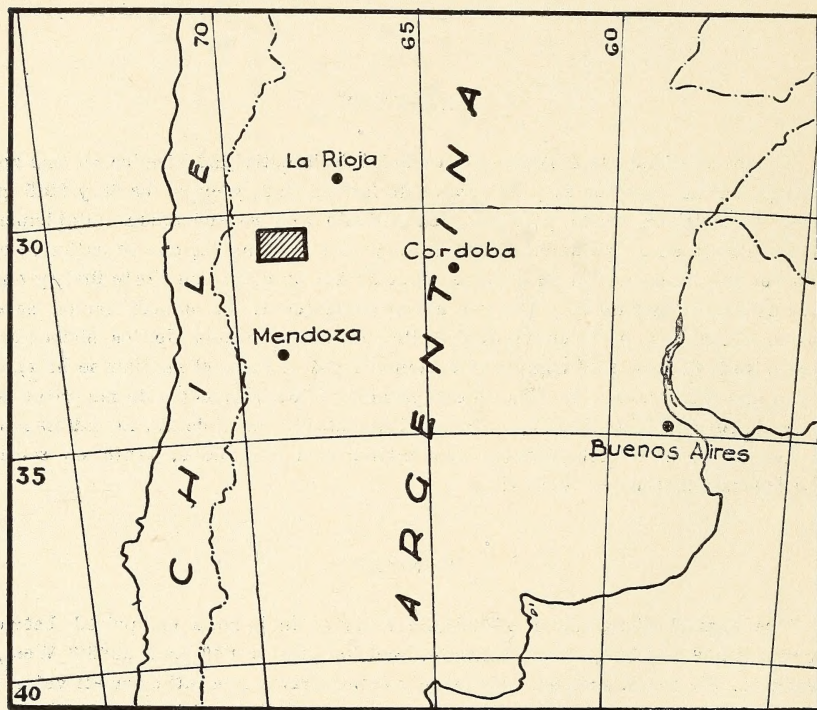


Fig. 1. — Plano de ubicación de la zona estudiada

llera sobre el lado Este de la gran cadena de Los Andes. Es una zona que se encuentra entre las latitudes de 31 y 32 grados Sud y entre las longitudes 68 y 69,30 grados Oeste aproximadamente. Se trata de una región activa en la cual se han producido dos grandes terremotos: el del 15 de enero de 1944 de magnitud igual a 7,8, y el del 10 de junio de 1952 de magnitud igual a 7, en la escala de Richter. En los primeros seis meses del año 1966 han ocurrido 12 terremotos perceptibles a las personas en diferentes grados de intensidad. Véase la figura 1.

ESTACIONES E INSTRUMENTOS

El Instituto Sismológico Zonda de la Universidad Nacional de Cuyo posee cuatro estaciones: Zonda, Pie de Palo, Hualilán y Leoncito (para las ubicaciones véase la figura 5). En cada una de ellas se ha instalado un equipo sismográfico electromagnético tipo BTM de la Institución Carnegie de Washington, de componente vertical, compuesto de un receptor Wilson-Lamison, amplificador electrónico y un registrador a traza visible. La amplificación de estos equipos va de 10^5 a 10^6 para vibraciones de un ciclo por segundo a 10 ciclos por segundo respectivamente. En la estación principal de Zonda se encuentran instalados además numerosos otros instrumentos de diferentes constantes y valores de amplificación.

DATOS EXPERIMENTALES

Ya en el año 1958 se había observado la abundancia de los sismos cuyo valor de S-P era de alrededor de los 12 segundos, con relación a todos los demás. Poco después hemos dibujado la curva de distribución de frecuencias y hemos visto que en efecto, la curva tiene un máximo muy acentuado para S-P igual a 12 segundos, (parte (a) de la figura 2).

Esta figura muestra los datos experimentales que hemos obtenido hasta la fecha tomando de referencia la estación Zonda. En el eje horizontal representamos los valores de S-P (proporcionales a las distancias) y en el eje vertical las frecuencias n de acontecimientos de los sismos, pero a los efectos de poder comparar tres curvas diferentes (a), (b), (c) en lugar de representar los valores de n hemos tomado sus porcentajes. Se ha querido confirmar la distribución real en diferentes intervalos de magnitud y tiempo.

En efecto la curva (a) se obtuvo considerando 119 sismos que se produjeron entre julio de 1959 y febrero de 1961, de magnitud comprendida entre 2,5 y 4,5, que fueron registrados con un sismógrafo tipo Benioff de componente vertical, con $T_0 = 0,8$ segundos y amplificación igual a 28000, para vibraciones de un ciclo por segundo.

La curva (b) fue obtenida de los registros de un sismógrafo de componente horizontal de período largo $T_0 = 50$ segundos y con una amplificación de 35000 para vibraciones de un ciclo por se-

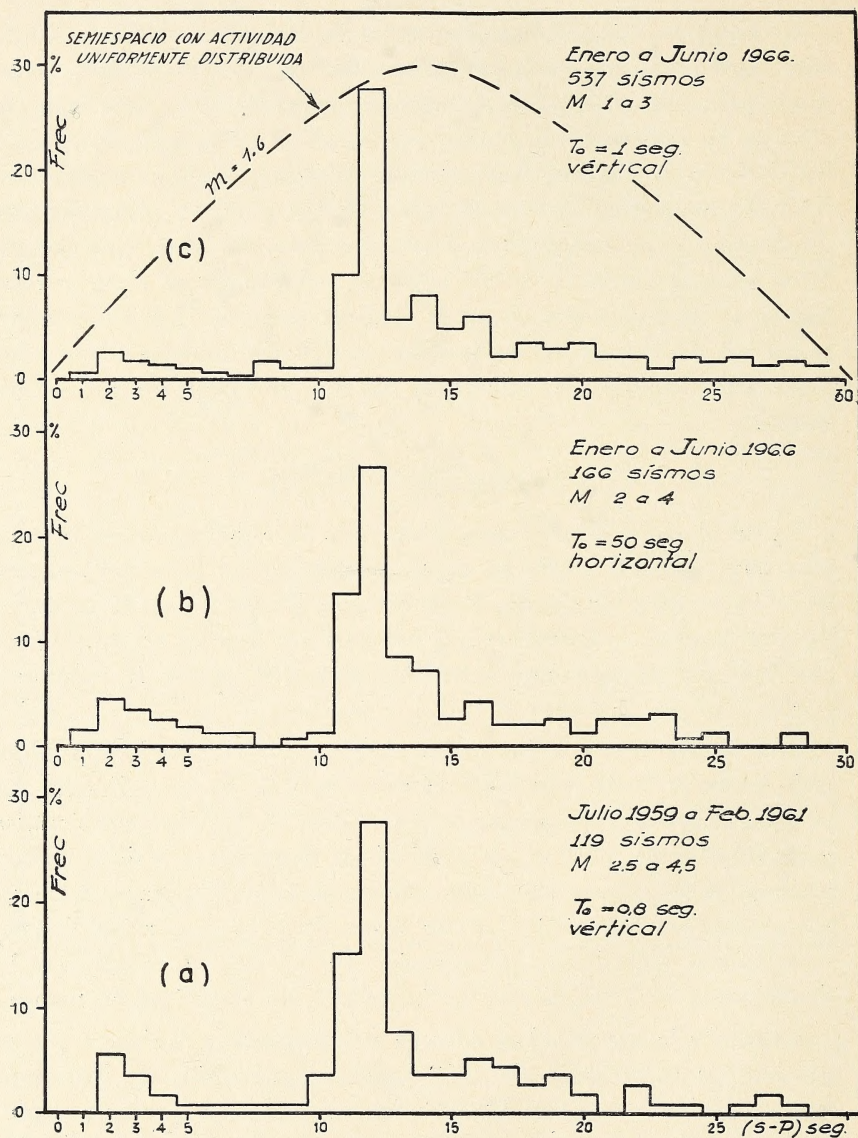


Fig. 2. — Distribución de frecuencia de los intervalos S-P registrados en la estación Zonda, en diferentes intervalos de magnitud y tiempo

gundo y aproximadamente 70000 para vibraciones de dos ciclos por segundo. Se consideraron 166 sismos que se produjeron en los primeros seis meses del año 1966, y cuya magnitud varía entre 2 y 4 de la escala Richter.

Finalmente la curva (c) representa la distribución resultante de considerar 537 sismos de magnitud comprendida entre 1 y 3 registrados con los sismógrafos de componente vertical DTM que trabajan con un receptor Wilson-Lamison de $T_0 = 1$ segundo, y una amplificación de 280.000 para oscilaciones de 5 ciclos por segundo.

Las tres curvas son muy semejantes. Se observa una concentración menor de actividad entre las distancias de unos 5 a 20 kilómetros ($S-P = 1$ a 4 seg.) luego le sigue un decaimiento casi total para empezar la concentración más importante entre los valores de $S-P$ de 10 a 13 segundos. Esta segunda concentración tiene un máximo muy acentuado para $S-P$ igual a 12 segundos. Los máximos relativos son aproximadamente iguales en las 3 curvas, pues son respectivamente: 28, 26,6 y 27,7 por ciento.

Los sismos que pertenecen a la primer concentración se registran bien en la estación de Zonda, unos cuantos se registran también en la de Pie de Palo, pero solamente algunos se registran en las estaciones de Hualilán y Leoncito.

Los sismos de la segunda concentración, la de los doce segundos, en cambio se registran en las cuatro estaciones con poca diferencia de intensidad. No todas las estaciones trabajan con la misma amplificación, a consecuencia de la diferencia en el nivel de ruido presente en cada una de ellas, pero todas trabajan con ganancias relativamente altas por estar instaladas en lugares que fueron especialmente elegidos.

SEMIESPACIO CON ACTIVIDAD UNIFORMEMENTE DISTRIBUIDA

Uno de los más simples planteos analíticos que podemos hacer es el siguiente: *a*) Consideramos que en el semiespacio (x, y, z) (Figura 3) la actividad sísmica es uniformemente distribuida en todos sus puntos; *b*) suponemos que, de acuerdo con la relación de Ichimoto-Iida, la distribución de frecuencias en función de la magnitud en cualquier unidad de volumen del semiespacio considerado está dada por la fórmula

$$n_1 A^m = K$$

en la que n_1 es la frecuencia de acontecimiento de los sismos, A su amplitud máxima, m y K constantes.

Suponemos instalado en el origen de coordenadas un equipo sismográfico de características determinadas. Debido a la atenuación de las ondas, cuanto mayor sea la distancia r del hipocentro P a la estación, tanto mayor tendrá que ser el sismo para que resulte detectado. Para cada distancia (r) hay una *amplitud mínima detectable*, que indicaremos con $A_{\text{mín. d}}$ y los sismos cuya amplitud máxima no alcanza a este valor mínimo no resultarán registrados.

Con $A_{\text{máx}}$ indicamos la amplitud máxima del sismo de mayor magnitud hasta la cual se extiende el análisis.

El número de terremotos que serán registrados en la estación, correspondientes a una unidad de volumen del semiespacio, que está a una distancia r , en una unidad de tiempo será:

$$n_1 = \int_{A_{\text{mín. d}}}^{A_{\text{máx}}} K A^{-m} dA$$

$$n_1 = \frac{K}{m-1} \left(\frac{1}{A_{\text{mín. d}}^{m-1}} - \frac{1}{A_{\text{máx}}^{m-1}} \right)$$

y el número total de sismos registrados correspondientes a la misma distancia r será:

$$n = \frac{2\pi r^2 K}{m-1} \left(\frac{1}{A_{\text{mín. d}}^{m-1}} - \frac{1}{A_{\text{máx}}^{m-1}} \right) \quad (1)$$

Ahora haremos una hipótesis referente a la atenuación de las ondas (que consideraremos únicamente función de la distancia r). Indicamos con p el exponente de la distancia que determina la ley de la atenuación de las amplitudes, luego será:

$$A_{\text{mín. d}} = C r^p$$

en la que C y p son constantes. La ecuación (1) se transforma en:

$$n = 2\pi K \frac{1}{m-1} \left(\frac{r^2}{(C r^p)^{m-1}} - \frac{r^2}{A_{\text{máx}}^{m-1}} \right)$$

$$n = 2\pi K \cdot f(m, r)$$

Para hacer algunas representaciones gráficas hemos tomado los siguientes valores numéricos: Amplitud máxima $A_{\max} = 100$ mm, exponente de atenuación $p = 2$, así queda, $A_{\min, d} = C r^2$; y para calcular el valor de C suponemos que para $r = 100$ km la amplitud mínima detectable iguala a la amplitud máxima. Así resulta:

$$C = 10^{-2} \text{ mm} \cdot \text{Km}^{-2}$$

y finalmente

$$f(m, r) = \frac{1}{m-1} \left(\frac{r^2}{(10^{-2} r^2)^{m-1}} - \frac{r^2}{100^{m-1}} \right) \frac{\text{Km}^2}{(\text{mm})^{m-1}}$$

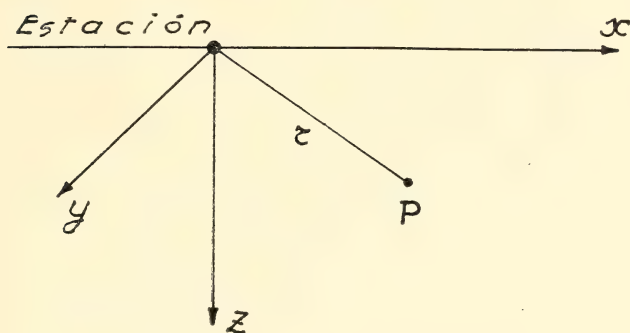


Fig. 3. — Deducción de la distribución continua

El valor de A_{\max} , no fue elegido arbitrariamente, correspondería a la amplitud máxima en el epicentro de un sismo de magnitud igual a 3, habiendo supuesto un volumen sísmico (esférico) de 190 metros de diámetro. La densidad media de energía en el interior del volumen sísmico es de 2800 erg por centímetro cúbico.

Hemos calculado $f(m, r)$ para cuatro diferentes valores de m tomado como parámetro. Los valores de m que tomamos fueron: 1,4, 1,5, 1,8 y 2. La figura 4 muestra las representaciones gráficas de las cuatro curvas.

El número total de sismos que se registran en la estación crece rápidamente con el decrecer de m . La influencia de m es grande. Los valores de $m = 2$ y $m = 1,5$ definen dos casos límites. Para m comprendido entre 2 y 1,5 el máximo de la curva se produce en la primer mitad de la distancia r_{\max} , pero para valores de m menores de 1,5 el máximo se produce en la segundo mitad.

De la comparación de estas curvas analíticas con las de la distribución real resulta de inmediato que en esta zona la actividad de los sismos débiles no es uniformemente distribuida. Por el contrario, muestra concentraciones de actividad en volúmenes relativamente reducidos.

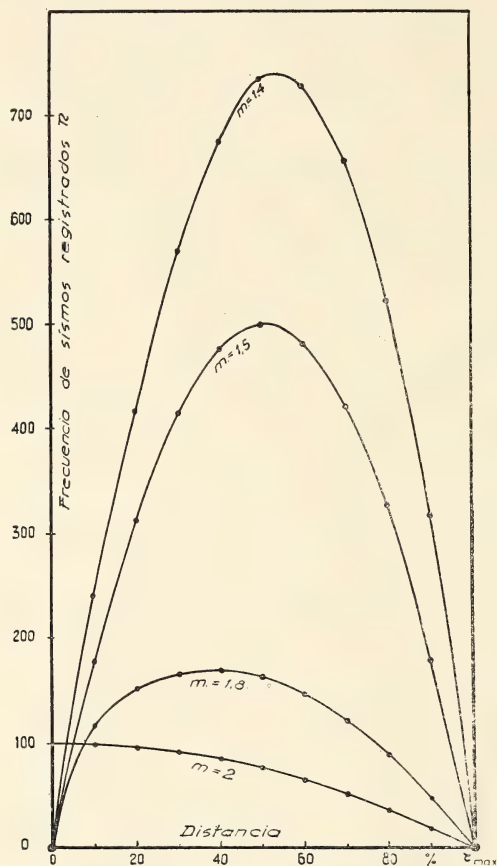


Fig. 4. — Curvas de distribución de frecuencias teóricas de sismos para un semi-espacio con sismicidad uniformemente distribuida y en el cual vale la relación de Hishimoto-Iida $n_1 A^m = K$ en cada unidad de volumen.

LA CONCENTRACION DE LOS DOCE SEGUNDOS

Apenas se descubrió la concentración de los doce segundos se resolvió instalar una nueva estación para asegurar la ubicación de sus hipocentros. Así se instaló la estación de Hualilán en las galerías de una mina de oro abandonada.

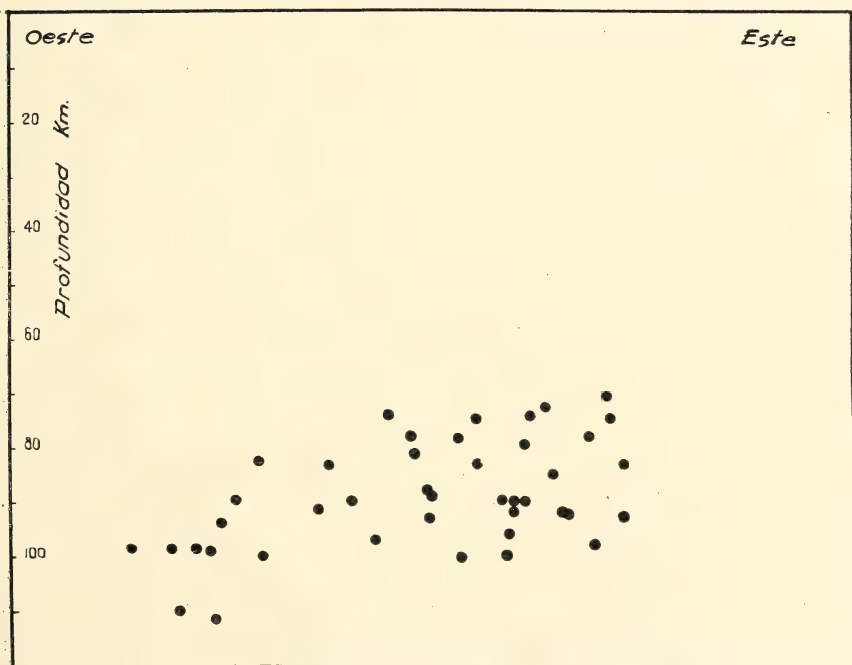
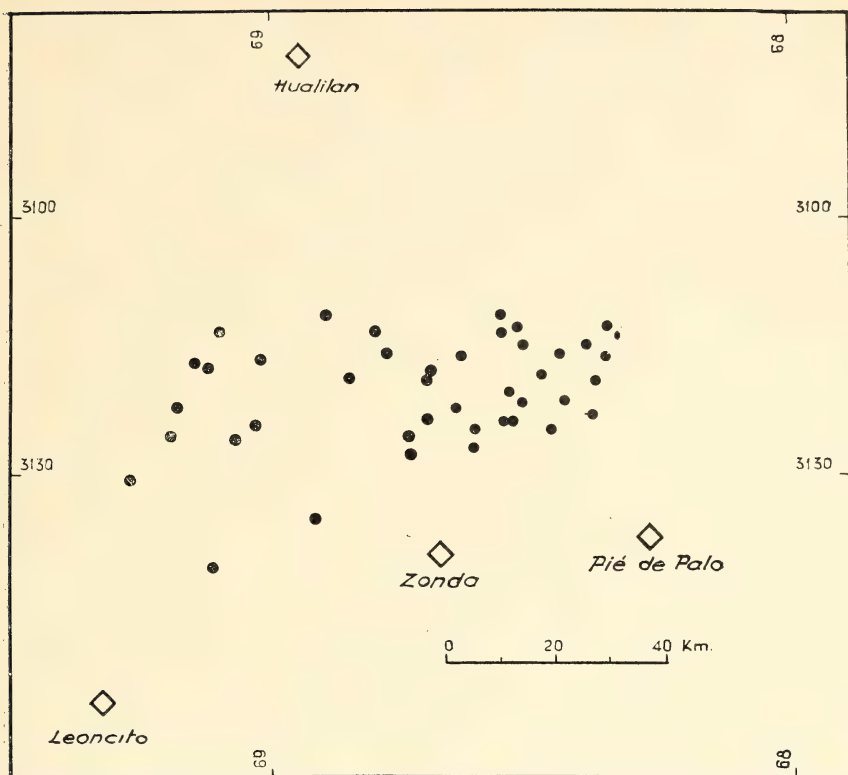


Fig. 5. — Distribución espacial de los hipocentros de los sismos cuyo valor de S-P está comprendido entre 10 y 13 segundos

Hemos estudiado unos 340 sismos, que se produjeron en los primeros cuatro meses de 1966, todos con un valor de S-P comprendido entre 10 y 13 segundos. Se ha comprobado que casi todos tienen su hipocentro en un volumen activo que se desarrolla en dirección Este Oeste en una extensión de unos 100 km, aproximadamente, con un ancho de unos 30 km en dirección Norte-Sud y

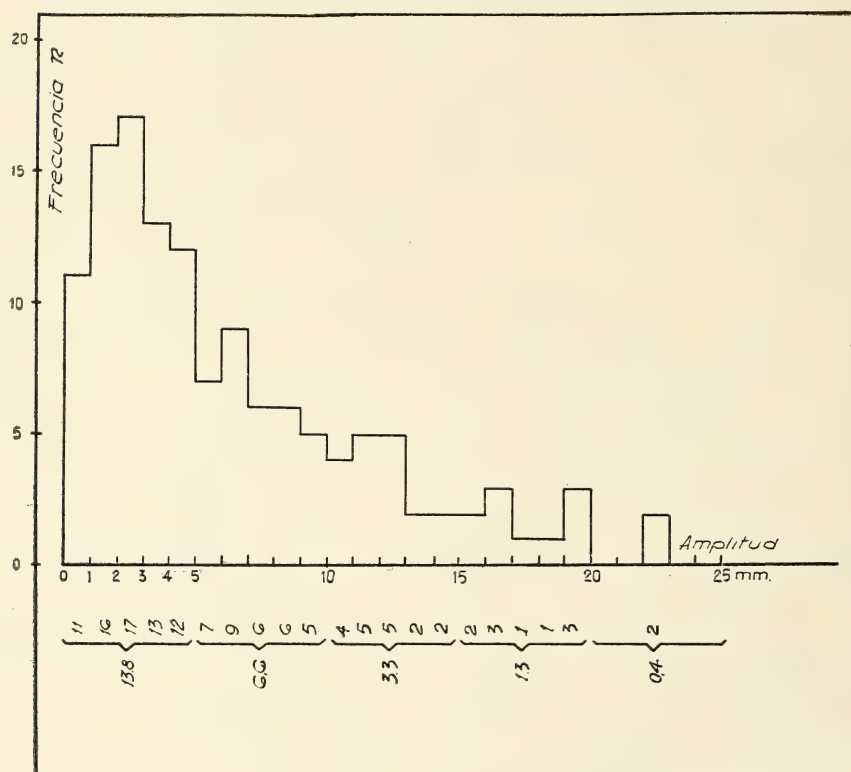


Fig. 6. — Distribución de frecuencia de las amplitudes registradas en Zonda de los sismos cuyo valor de S-P este comprendido entre 10 y 13 segundos

que se encuentra entre las profundidades de 70 y 100 km en números redondos. Se trata de una actividad que está debajo de la discontinuidad de Mohorovicic, y pertenece al Manto Superior.

Del total de 340 sismos hemos elegido unos cuarenta de los cuales estamos seguros de poseer buenos datos como para poder determinar la posición de los hipocentros con precisión. Nos guiaba el propósito de verificar si la distribución espacial dentro del vo-

lumen activo mostraba algún carácter que nos permitiese hacer alguna deducción ulterior. Con estas determinaciones precisas hemos dibujado la figura 5.

Si bien hemos reducido el error de ubicación a un valor no mayor de unos 2 km en cualquier dirección que se considere, la

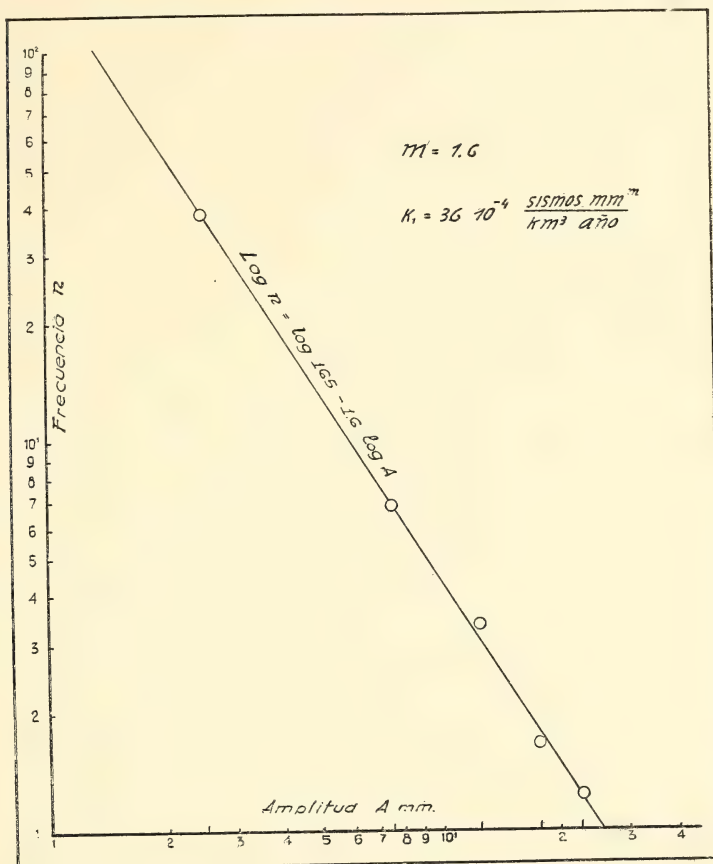


Fig. 7. — Verificación de la Fórmula $n = K A^{-m}$; y determinación de las constantes m y K

posición de los hipocentros no parece definir una subdivisión en grupos distintos. Dentro del volumen activo la actividad sísmica parece como si fuese uniformemente distribuida. Este trabajo no determina la extensión en la dirección Este-Oeste del volumen activo, y es probable que continúe en uno o ambos lados.

DISTRIBUCION DE LAS MAGNITUDES EN EL VOLUMEN ACTIVO

Hemos leído las amplitudes de 130 sismos de la concentración de los doce segundos, tomando solamente las comprendidas entre los límites de un milímetro y treinta milímetros. Las amplitudes fueron agrupadas en intervalos iguales de un milímetro, y hemos dibujado el histograma de la figura 6. Tomando las frecuencias promedio de los conjuntos de cinco valores consecutivos, que hicimos corresponder respectivamente, al valor medio de las amplitudes de cada conjunto dibujamos el gráfico de la figura 7, en papel bilogarítmico. Se verificó así, simultáneamente, que: *a*) Se cumple muy satisfactoriamente la relación de Hishimoto-Iida, $n A^m = K$; *b*) el valor de *m* es igual a 1,6; *c*) K_1 (que constituye una medida de la actividad sísmica de la región) vale

$$K_1 = 36 \cdot 10^{-4} \frac{\text{sismos mm}^m}{\text{Km}^3 \text{ año}}$$

OBSERVACIONES

Condiciones semejantes a las que tratamos en este trabajo existen en otras partes⁴. En cada caso se suele hablar de fallas, zonas de fallas o zonas de fracturas. A veces sorprende que no se ven en la superficie manifestaciones morfológicas especiales que denuncien la existencia en el subsuelo de determinada actividad sísmica. Varios autores⁵ hicieron notar que no se encuentra concordancia entre la sismicidad actual y las fallas modernas. Tal vez esta divergencia proviene del hecho de que nos es prácticamente imposible tener en cuenta la sismicidad *total* de una zona, o sea la que tiene en cuenta los terremotos mayores, pues estos se producen a intervalos de tiempo muy grandes. Y se sabe que en la determinación morfológica de la superficie tienen más importancia los raros terremotos mayores, que la gran cantidad de sismos menores que ocurren en un mismo intervalo de tiempo.

Además, si se acepta que un terremoto se produce cuando algún deslizamiento o alguna fracturación se produce en el interior de la tierra, y este proceso sigue produciéndose en el mismo lugar por mucho tiempo, necesariamente por fin tendrá que manifestarse en la superficie. Tanto el deslizamiento como la fracturación son fe-

nómenos progresivos. Pero como debe manifestarse en la superficie no lo podemos saber si no conocemos la estructura, o los estados de dislocación de las capas superiores. Algunas grietas que aparecen en la superficie, después de un terremoto, pueden ser los efectos de causas profundas situadas en lugares distantes.

Deslizamientos o fracturaciones limitadas en un determinado espacio implica la existencia en ese espacio de un estado de debilitamiento, pero es contradictorio admitir un estado de debilitamiento limitado espacialmente dentro de un medio sólido continuo de determinadas características elásticas. Estas consideraciones conducen nuevamente a la discusión del mecanismo del foco, o del origen de los terremotos, tema continuamente analizado que no podemos tratar ahora.

Hemos observado que los epicentros de los sismos más grandes, (magnitud mayor de 4,5) que se producen en la zona estudiada con un promedio de uno a dos por mes, no muestran la tendencia de concentrarse en un determinado lugar. Aparecen al Norte, al Sur, arriba o abajo del volumen activo que nos da la concentración de los doce segundos. También aparecen dentro del mismo volumen activo. Este hecho puede contener la explicación del problema físico o elástico, en lo que se refiere a la necesaria continuidad de las deformaciones, pero aún queda sin explicación la razón por la cual se producen en el volumen activo tantos sismos menores, que no se producen en otras partes del medio.

En esta zona no se han hecho todavía estudios tendientes a determinar los grandes rasgos estructurales de la corteza y del manto superior. No sabemos con seguridad a qué profundidad se encuentra la discontinuidad de Mohorovicic ni de otras discontinuidades que pudiese haber en la corteza o en el manto superior. La verificación de que la región se mantiene activa sin mostrar decaimiento desde el 1959, significa que no se trata de una concentración de sismos de las características de los "aftershocks"; es una actividad permanente que se mantiene invariable desde que se está observando. Las fallas más importantes de la zona tienen dirección prácticamente paralela al eje de la Cordillera, o sea de Norte a Sud, mientras que la región activa se extiende de Este a Oeste en dirección perpendicular al eje de la gran cadena de montañas.

BIBLIOGRAFIA

1. Suzuki, S. *A Statistical Study on the occurrence of small Earthquakes, I.* Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. 5, Vol. 5, 177 (1953).
2. Suzuki, Z. *A Statistical Study on the occurrence of small Earthquakes, III.* Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. 5, Vol. 6, 15 (1958).
3. Tsuboi, C. *Earthquakes Energy, Earthquakes Volume, Aftershock Area and Strength of the Earth's Crust.* Journal of Physics of the earth. Vol. 4, N° 2, (1956).
4. Asada, T., Suyehiro, S., Akomutu, K. *Observation of Near-by Microearthquakes with Ultra-sensitive Seismometer at Matsushiro, Japan.* Journal of Physics of the Earth Vol. 6, N° 1 (1958).
5. Richter, C. *Elementary Seismology*, Freeman and Co. San Francisco. (1958).
6. Matuzawa, T. *Estudy of Earthquakes.* Uno Shoten, Tokio, Japan (1964).
7. Bycroft, G. *Surface Displacements due to an Underground Explosion.* B.S.S.A. Vol. 56, N° 4, 877 (1966).
8. Oliver, J., Ryall J., Brune, N., Slemmons, B., *Microearthquakes Activity Recorded by Portable Seismograph of High Sensitivity.* B.S.S.A., Vol. 56, N° 4, 899 (1966).
9. Savage, J., Hastie, J. *Surface Deformation Associated with Dip-Slip.* Faulting. J. Geophys. Res. Vol. 71 N° 20, 4897, (1966).
10. Davies, L. *Statistical Methods in Research and Production.* Imperial Chemical Industries, Limited. Traducción española. Aguilar, Madrid, (1955).
11. Omote, S. *Aftershocks that Accompanied the Tottori Earthquakes of Sep. 10 1943.* B. Earth. Res. Inst. Tokio Univ. Vol. 33, Part 4 (1965).

San Juan, diciembre 1966

Instituto Sismológico Zonda

Facultad de Ingeniería

Universidad Nacional de Cuyo

CONTRIBUCION A LA QUIMICA DEL ACIDO SORBICO

POR HECTOR FERNANDEZ, WALTER JUNG Y GUSTAVO GUERRA

RESUMEN

Las sales alcalinas y alcalinotérreas del ácido sórbico son hidrosolubles; comunmente, los iones de metales pesados dan precipitados poco solubles; sin embargo las sales ferrosas, cobaltosas y níquelosas son hidrosolubles. En medio ácido precipita ácido sórbico, soluble en etanol. Comunmente, los oxidantes son reducidos por el ácido sórbico, el yodo solamente en forma débil, el bromo con rapidez. Los dicromatos dan sales crómicas, los permanganatos (ácidos) productos pardos, en medio alcalino se forman manganatos. En medio hidroalcohólico, el ácido sórbico puede titularse exactamente por alcalimetría, también la argentometría da resultados exactos en solución neutra. La adición de bromo no conduce a productos di- y tetrabromados definidos, sino sobrepasa todavía un producto pentabromado, lo que hace presumir una reacción de sustitución. Se comenta finalmente la reacción sensible con selenitos en medio clorhídrico.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Alkalisalze und Eralkalisalze der Sorbinsäure sind wasserlöslich, die Schwermetallionen geben im allgemeinen schwerlösliche Salze, doch sind die Ferro-, Kobalto- und Nickelosalze in Wasser löslich. In sauren Lösungen fällt freie Sorbinsäure aus, die jedoch in Alkohol löslich ist. Oxydationsmittel werden von Sorbinsäure zumeist reduziert, Jod nur sehr schwach, Brom dagegen wird rasch entfärbt. Dichromate bilden Chromsalze, Permanganate (sauer) braunliche Reduktionsprodukte, in alkalischem Medium bilden sich Manganate. Quantitativ kann Sorbinsäure alkalimetrisch in hydroalkoholischer Lösung exakt titriert werden, auch die argentometrische Technik gibt genaue Resultate in neutraler Lösung. Die Addition von Brom führt nicht zu definierten Di- und Tetrabromsubstitutionsprodukten, sondern sie geht sogar über ein Pentabromprodukt heraus, sodass auch eine Substitutionsreaktion angenommen werden muss. Es wird auch auf die empfindliche Nachweisreaktion mit Seleniten in salzsaurem Medium hingewiesen.

En colaboración con el doctor Gustavo E. Guerra (de la Universidad Central de Quito, Ecuador), hemos estudiado hace tiempo algunas propiedades químicas del ácido sórbico. Dicha substancia tiene cierta importancia como conservador en la industria alimenticia y se permite como tal en los códigos alimentarios de numerosos países.

La solubilidad del ácido sórbico en medio acuoso es baja; a la temperatura ambiente o a temperatura ligeramente elevada (30°C), la solubilidad es del orden del 0,25 %, pero aumenta sensiblemente con la temperatura, por ejemplo a 100°C llega a 3,8 %. Por neutralización del ácido mediante NaOH 0,1 N o KOH 0,1 N frente a fenolftaleína se obtienen las correspondientes sales alcalinas, muy solubles en el agua; dichas sales se expenden también frecuentemente en el comercio. En disolventes orgánicos, la solubilidad del ácido es considerablemente mayor, sobre todo en etanol absoluto (12,9 %), ácido acético glacial (11,5 %) y dioxano (11 %); en otros disolventes orgánicos, la solubilidad es más baja, entre ellos tetracloruro de carbono (1,3 %); benceno (2,3 %) y tolueno (1,9 %), de acuerdo a las comunicaciones bibliográficas.

Estas observaciones permiten la determinación cuantitativa del ácido sórbico por alcalimetría. Cantidades exactamente pesadas de las muestras se disuelven en alcohol metílico o etílico neutro; la titulación se efectúa con hidróxido de sodio 0,1 N hasta enrojecer la fenolftaleína. 100 ml de NaOH 0,1 N neutralizan 11,212 g de ácido sórbico. A continuación se transcriben algunos ensayos de recuperación:

TABLA 1

Gramos de ácido sórbico empleado	recuperado	%
0,1170	0,1165	99,6
0,1347	0,1344	99,8
0,1525	0,1523	99,9
0,1760	0,1758	99,9
0,2155	0,2153	99,7

Desde el punto de vista analítico es importante que el ácido sórbico destila por arrastre con vapor de agua.

Se pesa una cierta cantidad de ácido sórbico que se transfiere con agua destilada cuantitativamente a un equipo de destilación, acidulando con 3 a 5 gotas de ácido fosfórico al 85 %. Se conecta

con un generador de vapor de agua (p: 760 torr). El pasaje del ácido sórbico no es muy rápido y los volúmenes de ácido sórbico recibidos relativamente grandes. El ensayo de destilación se da por terminado cuando el destilado no produce viraje con el papel de tornasol.

Se agregan algunas gotas de fenolftaleína (1 %) y se titula, como en el ensayo anterior, con hidróxido de sodio 0,1 N:

TABLA 2

Gramos de ácido sórbico empleado	Gramos recuperado	%
0,9231	0,9216	99,9
0,1101	0,1120	101,7
0,1410	0,1400	99,3
0,1697	0,1681	99,1 %

La técnica alcalimétrica puede realizarse también por potenciometría*; en el gráfico adjunto (nº 1) se transcribe el resultado de unos de los ensayos efectuados. El "viraje" electrométrico se produce con gran nitidez y el valor del pk (50 % neutralizado) se calcula en 5,45.

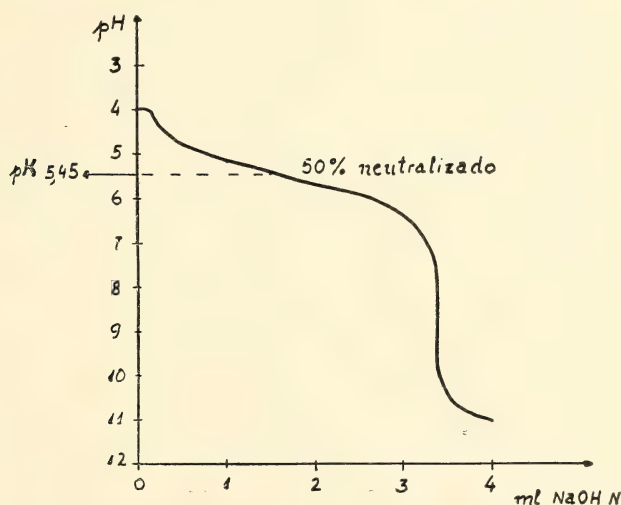


Gráfico 1

* Agradecemos a los doctores Mario A. Copello y Emilia Azorin de Dorfman que prestaron su colaboración en la realización de estos ensayos; la titulación potenciométrica se realizó empleando el potenciografo E 336 A METROHM.

Daniel Florentín, en su trabajo sobre el empleo del "ácido sórbico en la alimentación" (1) comunica recuperaciones muy inferiores, del orden del 95 % solamente.

El mismo autor propone una técnica espectrométrica para la valoración del ácido sórbico en medio alcalino (NaOH 0,1 N) que se basa en una técnica publicada por Daniel Melnick, Frederick H. Luckmann y Chester M. Goodin (2); la absorción se efectúa a 2560 Å. Podemos confirmar las observaciones de Florentín; nuestras mediciones espectrofotométricas se realizaron a 2530 Å. En las proximidades de esta longitud de onda se observa cierta constancia de los valores de absorción. Sin embargo, la técnica espectrofotométrica no debe considerarse específica porque la bibliografía registra ejemplos de interferencias, por ejemplo de principios naturales de la cerveza.

Encontramos que los resultados de la valoración alcalimétrica del ácido sórbico pueden confirmarse mediante un procedimiento argentimétrico; para la precipitación del sorbato de plata el medio debe ser estrictamente neutro, dado que en ambiente ácido se solubiliza la sal con liberación de iones de plata.

En la práctica procedimos de la siguiente manera: se pesan con exactitud, una cantidad de 0,1 a 0,2 gramos de ácido sórbico que se transfiere a un frasco erlenmeyer de 125 ml y se disuelve en unos 10 ml de alcohol etílico neutro. A continuación se practica la titulación alcalimétrica descripta anteriormente (fenolftaleína). Se precipita con 25 ml de nitrato de plata neutro 0,1 N (exceso!) agregando algunas gotas de éter dietílico neutro para provocar una rápida floculación y se filtra por papel.

El residuo (sorbato de plata) se lava con varias pequeñas fracciones de agua destilada. El filtrado y los lavados se reúnen y se acidulan con ácido nítrico exento de halogenuros y a continuación se agrega solución saturada de alumbre férrico. Se practica por último, de acuerdo a la técnica de Charpentier-Volhard, la titulación de los iones de plata no combinados mediante sulfocianuro de amonio.

La siguiente tabla indica algunos de los resultados obtenidos:

TABLA 3

Empleado g. ác. sórbico	Resultados	
	Alcalimetría	Argentometría
0,2054	0,2050	0,2056
0,0660	0,0661	0,0662
0,0446	0,0448	0,0447
0,2015	0,2002	0,2010
0,1645	0,1635	0,1647

REACCION DEL SORBATION CON DIFERENTES CATIONES Y ANIONES

Las reacciones cualitativas se efectuaron con una solución de sorbato de sodio preparada de la siguiente manera: 5 g de ácido sórbico, en suspensión acuosa, se neutralizaron con NaOH 4N frente a la fenoltaleína; la solución de sorbato de sodio se llevó a un volumen de 100 ml.

Para cada ensayo se empleó 1 ml de la solución acuosa.

Resultados: las sales alcalinas, amoniacales y alcalinotérreas del ácido sórbico son solubles en el agua; las reacciones de una serie de cationes se hallan registradas en la tabla adjunta de acuerdo a la ubicación de los distintos elementos en la tabla periódica.

TABLA 4

Solubilidad de las sales del ácido sorbico de acuerdo con la posición de los metales en el sistema periódico

I A	II A	III A	IV A	I B	II B	VI B	VIII
Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Ag ⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺
soluble	soluble	↓ blanco	↓ blanco	↓ blanco	↓ blanco	↓ verde	soluble
K ⁺	Ca ²⁺		Pb ²⁺		Cd ²⁺		Fe ³⁺
soluble	soluble		↓ blanco		↓ blanco		↓ ocre
(NH ₄) ⁺	Sr ²⁺				Hg ²⁺		Co ²⁺
soluble	soluble				↓ blanco		soluble
	Ba ²⁺				Hg ₂ ²⁺		Ni ²⁺
	soluble				↓ blanco		soluble

Llama la atención la fácil solubilidad de los sorbatos formados con los iones del grupo II A y del grupo VIII, (Fe²⁺, Ni²⁺, Co²⁺). En presencia de ácidos libres o formados por hidrólisis se obtienen precipitados de ácido sórbico, poco soluble en el agua pero soluble mediante el agregado de alcohol etílico. Por ejemplo, las sales férricas forman un precipitado de color ocre que no corresponde

a un sorbato férrico, sino al ácido libre que adsorbe sus compuestos férricos; al agregar alcohol etílico, dicho precipitado se disuelve.

El acetato de uranilo forma un precipitado amarillo. En su mayor parte, los metales de transición forman precipitados blancos, con excepción del ión crómico que da un precipitado verde.

En medio nítrico (1 + 9) se forman precipitados a la temperatura ambiente, de ácido sórbico libre, que se disuelve en caliente debido a la mayor solubilidad de dicho compuesto. En presencia de ácido acético (1 + 9) se obtienen resultados similares, salvo los precipitados con iones crómicos y uranilo que son escasamente solubles aún en caliente.

Los oxidantes corrientes actúan de diferente manera. En medio sulfúrico, agregado de algunas gotas de ácido sulfúrico 5 N, no se observa reacción apreciable con el perioduro ni a la temperatura ambiente ni en caliente; en cambio, el bromo actúa en las mismas condiciones y a la temperatura ambiente y se decolora rápidamente tanto en la reacción con el ácido sórbico libre como con los sorbatos alcalinos. Los dicromatos alcalinos actúan en caliente en medio sulfúrico lo que se manifiesta por el cambio de color de anaranjado a verde.

El permanganato de potasio se decolora rápidamente a la temperatura normal y en medio ácido; en medio neutro, se forman productos de reducción de color pardo similares a los que se obtienen por la acción de fosfitos e hipofosfitos.

El mismo oxidante (permanganation) empleado en medio débilmente alcalino da con los sorbatos una hermosa coloración verde esmeralda debido a la formación de manganatos; en caliente, se obtienen productos de reducción inferiores.

El resultado favorable de la rápida acción del bromo sobre el ácido sórbico nos indujo a investigar dicha reacción en forma cuantitativa con el objeto de encontrar una técnica bromométrica para la valoración del ácido mencionado. Para ello se agregó a una determinada cantidad de ácido sórbico exactamente pesada, un exceso de solución de Koppeschaar (bromuro-bromato) en medio de ácido clorhídrico, el ensayo se efectuó en frascos Erlenmeyer con tapón esmerilado ("frasco de bromo"). La solución de Koppeschaar se preparó por disolución de 2,7835 g de bromato de potasio y 50 g de bromuro de potasio en agua, diluyendo con el mismo disolvente hasta 1000 ml. Para la valoración del bromo

presente se agregó un exceso de yoduro de potasio al 25 % y el yodo liberado se tituló con una solución de tiosulfato de sodio 0,104 N.

En la tabla y los gráficos adjuntos se transcribe uno de los resultados registrados.

Empleados :

ácido sórbico :	0,5140	gramos
solución bromuro-bromato :	250	ml
ácido HCl concentrado :	50	ml
$\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$:	0,104	N

TABLA 5 (ver gráfico nº 2)

Temperatura : 13°C	
Tiempo en minutos	Bromo 0,1 N consumido en ml
0,93	4,00
2,10	4,10
3,08	4,30
4,13	4,70
6,50	4,70
9,90	4,85
10,86	5,20
26,70	5,20
52,13	5,80

TABLA 6 (ver gráfico nº 3)

Temperatura : 13°C	
Tiempo en horas	Bromo 0.1 N consumido en ml
0,45	5,20
0,86	5,80
18	6,40
20	6,80
46	7,40
118	8,00

Los valores de bromo consumido para los derivados di y tetra-bromados pueden obtenerse por cálculo; los gráficos demuestran que la reacción no se detiene en ninguno de los dos casos, al contrario el consumo de bromo prosigue y sobrepasa todavía al valor que corresponde al ácido sórbico pentabromado. En otras palabras, en la bromación del ácido sórbico en las condiciones señaladas se produce además de la adición de bromo una reacción

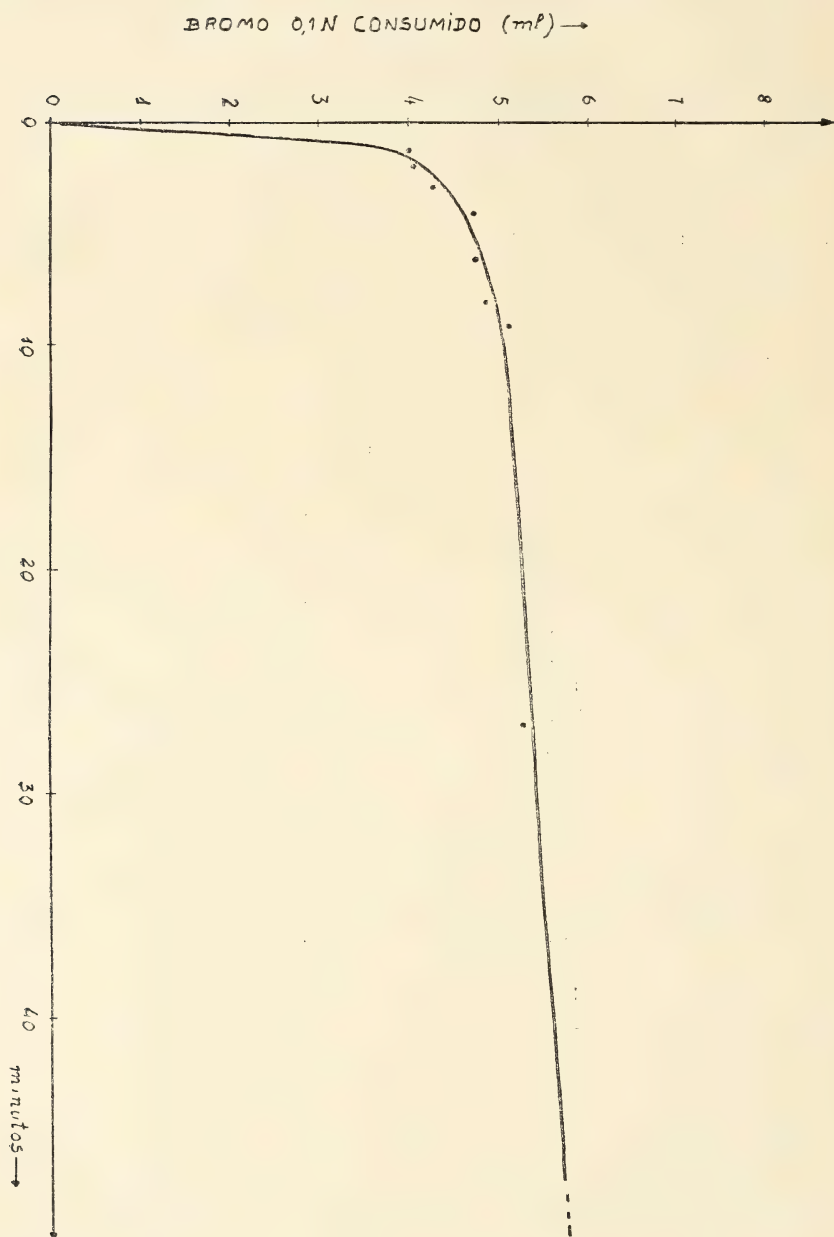


Gráfico 2

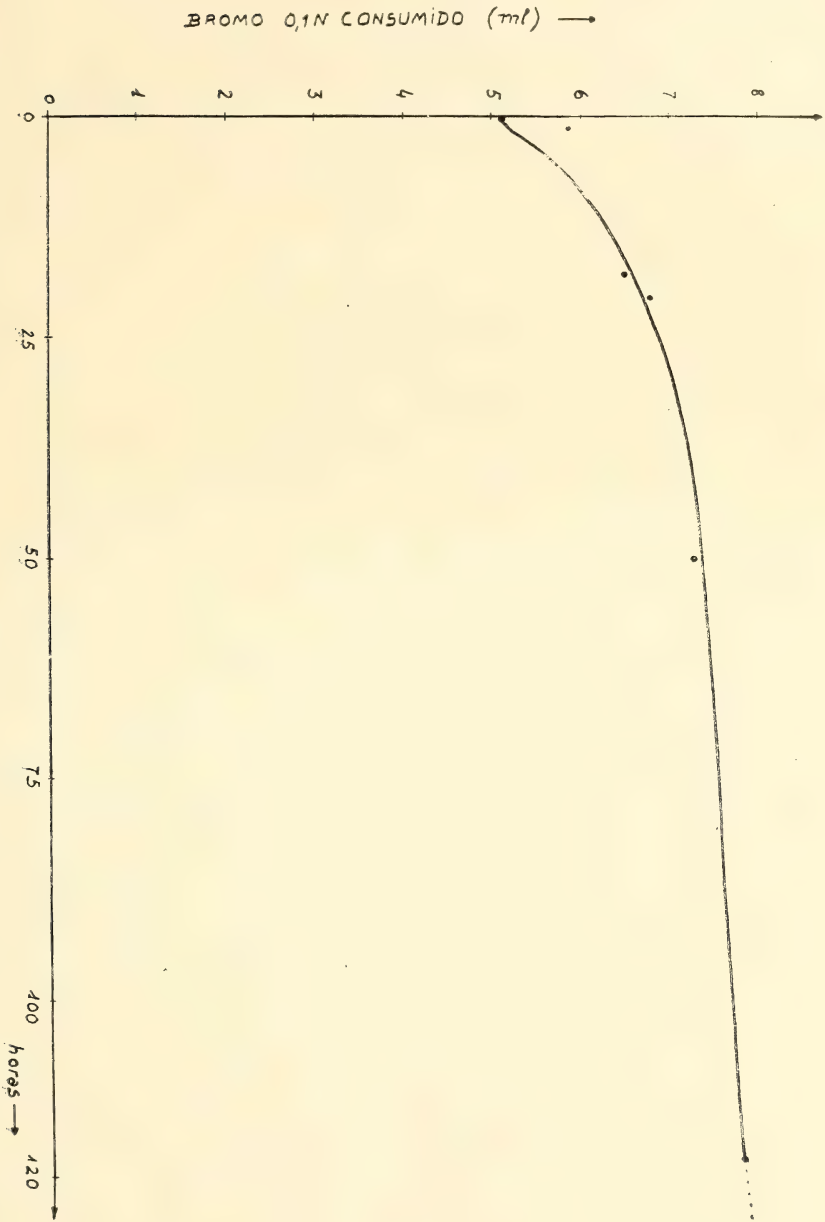


Gráfico 3

de sustitución. No existe entonces la posibilidad práctica de la valoración bromométrica del ácido sórbico en las condiciones descriptas.

Estudiando las propiedades químicas del ácido sórbico observamos que dicho compuesto reacciona fácilmente en caliente con anhídrido selenioso o selenitos en medio clorhídrico.

En la reacción se produce la precipitación de la modificación roja del selenio y luego en la modificación gris al proseguir el calentamiento a baño maría. La reacción es similar a la que producen los fosfitos e hipofosfitos en las mismas condiciones, que se publicaron en otra oportunidad (3).

La reacción del ácido sórbico con selenitos es muy sensible y permite la identificación de pequeñas cantidades del mencionado compuesto. La reacción no es específica para el ácido sórbico; sin embargo, la especificidad puede aumentarse considerablemente teniendo en cuenta la volatilidad del ácido sórbico en corriente de vapor de agua.

Los detalles de nuestras experiencias los comunicaremos en otra oportunidad. Con los teluritos en las mismas condiciones, la sensibilidad es inferior (4).

BIBLIOGRAFIA

1. Florentin, D. : Ann. Fals. Fraud. Dic. 1959, 454
2. Melnick, D., Luckmann, F. H. y Gooding C. M. : Food Research 19, 33 (1954)
3. Jung, Walter : An. Soc. Cient. Argentina 132, 201 (1941)
4. Jung, Walter : An. Asoc. Química Argentina 29, 101 (1941) y 30, 65 (1942).

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y ANALÍTICA
ORIENTACIÓN QUÍMICA GENERAL

EL EMPLEO DEL BISMUTO (III) EN LA DETERMINACION QUELATOVOLUMETRICA DEL ION FOSFATO

POR M. A. COPELLO Y E. A. DE DORFMAN

RESUMEN

Se propone un método quelatovolumétrico para la determinación del anión fosfato basado en la precipitación de dicho ión con un exceso de solución de Bi (III) a un valor de pH entre 0,5 y 0,7 y posterior titulación del exceso de Bi (III) con solución de EDTA 0,01 F. El punto final se determina potenciométricamente usando como electrodo indicador el de mercurio-edetato de mercurio (II) y como referencia el de vidrio. La desviación típica relativa del método es $\pm 0,002$.

SUMMARY

A quelatovolumetric method is proposed for the determination of the phosphate anion. The method is based on ion precipitation through an excess of Bi (III) solution at pH values between 0,5 and 0,7 and a subsequent titration of Bi (III) excess with a EDTA 0,01 F solution. The end point is potentiometrically determined using the mercury-mercury (II) edetate as indicator electrode the one of glass as reference. The typical relative deviation of the method is $\pm 0,002$.

En una contribución anterior ⁽¹⁾ propusimos un método de análisis para la determinación del ión fosfato basado en la precipitación del mismo con acetato de plomo (II) a valores de pH entre 2,5 y 3,5. El fosfato de plomo que precipita a dichos pH, de acuerdo al estudio estadístico realizado, resulta constituido no sólo por fosfato de plomo (II) $(\text{PO}_4)_2\text{Pb}_3$ sino que además intervienen en su composición hidroxocomplejos del plomo (II).

Hemos querido aplicar nuestra experiencia anterior estudiando un método quelatovolumétrico basado en la precipitación del ión dihidrógenofosfato $(\text{PO}_4\text{H}_2^-)$ con un exceso de una solución de Bi (III) y valorando dicho exceso con solución de EDTA (sal disódica del ácido etilene-dinitrilo-tetraacético) de concentración centésimo formal (0,01 F).

Silverman y Shideler (2) valoran sales de Bi (III) por gravimetría con la técnica siguiente: La solución de Bi (III) se lleva a ebullición y se agrega solución de dihidrógenofosfato, el precipitado formado se deja media hora en digestión, se filtra y se lava primeramente con solución de dihidrógenofosfato y luego con agua destilada caliente, se seca y calcina. Estos autores indican como condiciones óptimas de acidez valores de pH entre 0,5 y 0,7, asignándole al precipitado obtenido la fórmula PO_4Bi .

R. Vasiliev, V. Scintee y otros (3) hacen el análisis de los fosfatos de sodio, potasio, calcio, magnesio, codeína, por precipitación con solución de nitrato de bismuto en un medio de ácido nítrico diluido, sin especificar el pH, valoran luego el exceso de Bi (III) con solución de EDTA de concentración centésimo formal usando como indicador el violeta de pirocatecol.

S. M. Birinboim (4,5) precipita el fosfato disuelto en solución de ácido nítrico 0,35 - 0,40 F, calienta la solución y agrega, manteniendo el líquido en agitación, un exceso conocido de solución valorada de nitrato de bismuto (III) en ácido nítrico 0,4 F, enfría, filtra y toma una alícuota del filtrado, valorando el Bi (III) por quelatovolumetría con los indicadores naranja de xilenol o violeta de pirocatecol.

Hemos utilizado en la precipitación del dihidrógenofosfato el pH recomendado por Silverman y Shideler, se realizaron además ensayos a dos valores de pH distintos, uno a pH 0,8 y el otro a un valor de pH 2 para verificar el efecto que la variación de pH producía en la composición del precipitado de fosfato de bismuto (III). El punto final se determinó potenciométricamente utilizando como indicador el electrodo de mercurio, edetato de mercurio (II) y como referencia el electrodo de vidrio (1,6). Reilley y Schmid (7) hacen notar la interferencia de los iones haluros en las quelatovolumetrías potenciométricas, interferencias que se hacen más evidentes a valores de pH menores de 5. Dichos autores usan en las valoraciones potenciométricas de sales de Bi (III) efectuadas a pH 2, un puente salino de solución de nitrato de amonio para el electrodo de calomel. Nosotros hemos eliminado el puente salino de nitrato de amonio al usar como electrodo de referencia el de vidrio.

El fosfato de bismuto (III) es un compuesto muy poco soluble, su producto de solubilidad (8) es de $1,3 \times 10^{-23}$ a 20° C, fácil de filtrar, su insolubilidad en medios de acidez elevada puede utilizarse para

determinar el anión fosfato, en fosfatos poco solubles en agua, pero solubles en ácido nítrico diluído, como sería el caso de los fosfatos de calcio.

Debemos hacer notar como en nuestra contribución anterior (1) la discrepancia entre el cálculo teórico de las fracciones molares del ácido fosfórico al pH al cual se realiza la precipitación y la fórmula asignada al precipitado que correspondería al fosfato neutro de bismuto: PO_4Bi . A dicho valor de pH (0,6) la fracción molar de orden cero (F_0) del ácido fosfórico calculada por la fórmula:

$$F_0 = \frac{[\text{PO}_4\text{H}_3]}{\text{Ca}} = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3}$$

es de 0,9770 y la fracción molar de orden uno (F_1) calculada según la fórmula:

$$F_1 = \frac{[\text{PO}_4\text{H}_2^-]}{\text{Ca}} = \frac{K_1[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3}$$

es de 0,0230 representando en ambos casos Ca:

$$\text{Ca} = [\text{PO}_4\text{H}_3] + [\text{PO}_4\text{H}_2^-] + [\text{PO}_4\text{H}^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

Esto se explicaría por la baja solubilidad del fosfato de bismuto y además justificaría que la relación $\text{PO}_4^{3-} : \text{Bi}^{3+}$ no corresponda a uno.

La técnica utilizada fue la siguiente: En un vaso de precipitados de 100 ml se midió 10,00 ml de una solución de nitrato de bismuto (III) 0,01 F llevándose a un valor de pH entre 0,5 y 0,7, controlado potenciométricamente, siendo el volumen total de 30 ml aproximadamente. Calentada la solución a ebullición se agregó con agitación 10,00 ml de una solución de dihidrógenofosfato de potasio en ácido nítrico 0,1 F que contenía cantidades variables de dihidrógenofosfato desde 0,02 hasta 0,06 milimoles. El precipitado se mantuvo en digestión 15 minutos, se filtró luego por papel de filtro de poro fino lavándolo con cuatro porciones de 10 ml cada una de ácido nítrico 0,1 F. El exceso de Bi (III) se valoró en el filtrado y los líquidos de lavado reunidos con solución de EDTA

0,01 F, llevando la solución a un valor de pH entre 2 y 3 antes de la valoración.

El cálculo de la fuerza iónica de la solución (μ) en la cual se precipitó el fosfato de bismuto resultó ser de 0,27 de acuerdo a la fórmula: $\mu = \frac{1}{2} \sum (m Z^2)$ mientras que en la solución en que se valoró el exceso de Bi (III) resultó 0,17.

En la tabla I se observan los resultados obtenidos precipitando el fosfato de bismuto a un valor de pH entre 0,5 y 0,7; en la tabla II los resultados obtenidos trabajando a un valor de pH de 0,8 y en la tabla III los resultados obtenidos a un valor de pH 2.

TABLA I
(pH 0,5-0,7)

Milimoles PO_4H_2^-	Milimoles Bi (III)	Promedio	Desviación típica rel.
0,02	0,0199	0,0201	0,0034
	0,0199		
	0,0200		
	0,0200		
	0,0201		
	0,0204		
0,04	0,0404	0,0407	0,0026
	0,0404		
	0,0407		
	0,0408		
	0,0408		
	0,0411		
0,06	0,0607	0,0608	0,0004
	0,0608		
	0,0608		
	0,0608		
	0,0609		
	0,0609		

La ecuación de regresión para un valor de pH entre 0,5 y 0,7 resulta igual a: $y = -0,0002 + 1,02 \cdot x$ siendo y los milimoles de Bi (III), x los milimoles de PO_4H_2^- , para un valor de pH de 0,8 la ecuación de regresión resulta:

$$y = -0,00004 + 1,06 \cdot x$$

TABLA II
(pH 0,8)

Milimoles PO_4H_2^-	Milimoles Bi (III)	Promedio	Desviación típica rel.
0,02	0,0207	0,0210	0,005
	0,0208		
	0,0209		
	0,0212		
0,04	0,0214	0,0424	0,005
	0,0419		
	0,0422		
	0,0425		
0,06	0,0428	0,0633	0,003
	0,0428		
	0,0631		
	0,0632		
	0,0632		
	0,0633		
	0,0636		

TABLA III
(pH 2)

Milimoles PO_4H_2^-	Milimoles Bi (III)
0,02	0,0395
	0,0422
	0,0460
	0,0494
0,04	0,0423
	0,0543
	0,0613
	0,0720
0,06	0,0588
	0,0616
	0,0631
	0,0637

teniendo x e y el mismo significado que para la ecuación anterior.

La desviación típica relativa del método es de: $\pm 0,002$.

Puede observarse que una pequeña variación de pH afecta el coeficiente de proporcionalidad de la ecuación de regresión, trabajando a pH 2 los resultados son tan dispares entre sí, en especial cuando disminuye la concentración de dihidrógenofosfato, que no pueden realizarse cálculos estadísticos con dichos resultados, ello es atribuible a la formación de hidroxocomplejos de bismuto (III).

SOLUCIONES UTILIZADAS

Solución de dihidrógenofosfato de potasio 0,01 F, preparada a partir de dihidrógenofosfato de potasio p.a. Baker, anhidro, ensayado según las normas A.C.S., esta solución se acidificó con ácido nítrico siendo 0,1 F en dicho ácido.

Solución de nitrato de bismuto (III) 0,01 F analizada potenciométricamente con solución de EDTA 0,01 F.

Solución de EDTA 0,01 F cuya formalidad fue determinada potenciométricamente frente a una solución patrón de sulfato de cinc (II), Mallinckrodt, ensayado según las normas A.C.S.

INSTRUMENTAL UTILIZADO

Titrimetro Metrohm modelo E 366 B.

Electrodo de vidrio Metrohm modelo EA 109.

Electrodo combinado de vidrio Metrohm modelo EA 120 X.

Electrodo de mercurio-edetato de mercurio (II) según Reilley y Schmid (9).

CONCLUSION

Se estudió un método quelatovolumétrico para la determinación de fosfatos basado en la precipitación del anión fosfato con una solución de Bi (III). Es un método aconsejable para aplicar en el análisis de fosfatos poco solubles en agua pero solubles en soluciones ácidas ya que el fosfato de bismuto se precipita a un valor bajo de pH.

La desviación típica relativa de dicho método es de $\pm 0,002$.

BIBLIOGRAFIA

1. M. A. Copello y E. A. Dorfman. *Revista de la Soc. Arg. de Farmacia y Bioquímica Industrial*. 7, 10, (1967).
2. L. Silverman y M. Shideler. *Anal. Chem.* 26, 911, (1954).
3. R. Vasiliev, V. Scintee y otros. *Lucrarile Prezentate Conf. Natl. Farm., Bucharest*. 160, (1958). *C. A.* 53, 5019, (1959).
4. S. M. Birinboim. *Farmatsevt. Zh. (Kiev)*. 16, 34, (1961). *C. A.* 59, 383, (1963).
5. — *Ibid.* 18, 41, (1963). *C. A.* 60, 6704, (1964).
6. M. A. Copello y E. A. Dorfman. *Anales de la Sociedad Científica Argentina*. 182, 3 (1966).
7. Ch. N. Reilley y R. W. Schmid. *Anal. Chem.* 30, 947, (1958).
8. F. G. Zharovskii. *Trudy Komissi. Anal. Khim. Akad. Nauk. (U. R. S. S.)*. 3, 101, (1951).
9. Ch. N. Reilley, R. W. Schmid y D. W. Lamson. *Anal. Chem.* 30, 953, (1958).

Recibido el 18 de octubre de 1967.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y ANALÍTICA

CENTRALES NUCLEARES

II. LOS MATERIALES NUCLEARES NO COMBUSTIBLES

POR EL DR. ING. J-P. ROUX

Profesor de la Escuela Superior de Electricidad de París
Director Adjunto de Equipamiento de Electricidad de Francia

(Continuación) *

6.2.3. *La reacción química.*

El metal líquido contiene casi siempre, en más o menos cantidad, impurezas tales como:

- el oxígeno.
- el carbono.
- el nitrógeno; de los que conviene conocer los efectos.

a) Influencia del oxígeno

1º Ciertos óxidos (todo metal está recubierto de una capa de óxido) pueden ser reducidos por un metal líquido dado. Por ej. Na puede reducirse NiO, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ y CrO₃ arriba de 700° C.

Na realiza entonces un cierto decapado de las superficies metálicas y como se enriquece en oxígeno, el óxido de sodio puede también contribuir a este decapado.

2º Pero hay metales que pueden oxidarse a expensas del óxido del metal líquido: Ej.: Va, Nb, Ti, Zr, U, reducen los óxidos de Na y K.

En ciertos casos el óxido forma una capa protectora, en otros el óxido se desprende rápidamente. En este último caso la corrosión prosigue.

3º Los efectos de estas reacciones de oxidación se agregan a la aceleración de las transferencias de masa.

* Ver las partes del capítulo I y II en las entregas I-VI del tomo CLXXXIV y I-IV del presente tomo.

4º Control de la existencia de oxígeno.

Existen dos métodos de control:

- *método discontinuo* que necesita el prelevamiento de una muestra de metal líquido (Na) en ambiente de argón o en vacío. Se amalgama por ej. con *mercurio*. El análisis es preciso, la sensibilidad puede alcanzar 5 p.p.m.

Es el método más seguro.

- *método continuo*, se aplica en el circuito en funcionamiento. Tal método suministra más bien una indicación sobre la posibilidad de aparición de una corrosión.

b) Influencia del carbono

El efecto nefasto de esta impureza, disuelta en el sodio por ejemplo, consiste esencialmente en la carburación de los aceros austeníticos que se vuelven entonces, según se sabe, sensibles a la corrosión intergranular, arriesgándose la fragilización.

c) Influencia del nitrógeno

Este gas insoluble en el Na, pero siempre utilizado como gas de cobertura, puede ser arrastrado en el circuito de sodio líquido. Una cierta nitruración de los aceros es posible hacia 600° C, lo que podría afectar sobre todo sus propiedades mecánicas.

d) Observaciones:

Los principios de purificación serán limitados al caso del Na, y expuestos en el párrafo que trata particularmente la tecnología del sodio.

6.2.4. Materiales compatibles con los metales líquidos que no sean Na, K ni NaK¹.

¹ Considerado en la tecnología del sodio.

a) Compatibilidad con el litio

Li es, de un modo general, mucho más corrosivo que el Na.:

- las *transferencias* de masa son *más importantes*,
- el óxido y también el nitruro son perjudiciales,
- hasta 640° C, los aceros *inoxidables* austeníticos y ferríticos son las *mejores* aleaciones de las que se dispone: la transferencia en masa, afectando sobre el níquel podría ser muy grave.
- arriba de 650° C no se encuentra aún material resistente conveniente al Li dinámico.

b) Compatibilidad con el plomo y el bismuto

- solubilidad de los metales usuales relativamente importante
- considerados *muy corrosivos*
- adición de *inhibidores* aconsejable (en el flúido).

El Zr, por ejemplo, daría nacimiento a una capa protectora superficial de nitruro.

- solución lo más habitualmente preconizada:
aceros ferríticos, sin níquel medianamente aleados.
- el grafito se comporta bien en el bismuto.

c) Compatibilidad con el mercurio.

- Hg ha sido utilizado para el pequeño reactor rápido de Los Alamos entre 1949 y 1952 (combustible: Pu envainado de acero dulce).
- Pequeñas cantidades de Ti y Fr (~ 10 p.p.m.) inhiben la corrosión del hierro.
- Los aceros al Cr - Mo son preferibles a los aceros ordinarios.

d) Caso de materiales nucleares combustibles

La eventualidad de una ruptura de vaina lleva a examinar las consecuencias de un contacto accidental entre el combustible y el metal líquido.

U no aleado:

- observamos que U es prácticamente compatible con Na estático pobre en oxígeno. En régimen dinámico se origina una lenta transferencia de masa.
- Bi disuelto hasta 0,5 % de U a 500° C.
- U - Bi es, como se sabe, la base de un cierto número de proyectos de reactores homogéneos.

Cerámicos (UO_2 , UC), por ejemplo: como consecuencia de la penetración de metales líquidos en sus poros corren el riesgo de sufrir la descohesión.

6.2.5. Conclusiones

Todo material continente debe presentar una buena resistencia a la corrosión, habida cuenta de las reacciones químicas, de las transferencias de masa y de las transformaciones metalúrgicas posibles.

Por ejemplo, en el caso de un material de vaina se necesita:

Por una parte, considerar su resistencia a la corrosión por el metal líquido, teniendo en cuenta los diferentes materiales presentes en el circuito.

(Peligro de transferencia de masa).

Por otra parte, encarar las reacciones posibles con el combustible (por ejemplo, peligro de formación de un eutéctico Fe-U).

Resulta de la complejidad de los problemas que no se puede imponer con autoridad tal o cual metal su aleación.

Indicaremos sin embargo las tendencias actuales para (Na, K, NaK incluido).

- a) utilización de los *aceros inoxidables*, cuando las *temperaturas* alcanzadas permanecen *bastante reducidas*, tanto para las vainas como para los circuitos.
- b) para las *vainas*, tendencia al reemplazo de los *aceros inoxidables* por otros metales (*Nb, V, Zr*) en razón de las mejores compatibilidades *con el combustible a altas temperaturas*.

- c) *desoxidación de Na*¹ precisamente impuesta por el empleo de los metales precitados, más refractarios que los aceros inoxidables pero más oxidables.
- d) búsqueda de *técnicas de pasivación*, precisamente en vista del empleo de los metales líquidos los más corrosivos (Li, Pb, Bi).

7. TECNOLOGIA DEL SODIO LIQUIDO

7.1. GENERALIDADES.

Recordamos las diferencias principales entre Na y NaK:

- las propiedades de transferencia de calor son algo mejores para el Na que para el NaK.
- a la temperatura ambiente, el Na es sólido por lo que necesita un precalentamiento antes de ser llenado.

Teniendo en cuenta las observaciones, debemos reconocer que las instalaciones proyectadas para el Na son igualmente válidas en el caso en que el Na sea reemplazado por NaK².

Ciertos resultados anteriores (punto 6) serán recordados eventualmente principalmente para ser completado.

7.1.1. *Inconvenientes vinculados al empleo del Na.*

Estos inconvenientes son esencialmente función de:

- la radiactividad inducida,
- la gran reactividad química.

a) *Radiactividad inducida*

Por los neutrones, Na se vuelve altamente radiactivo; pero ²⁴Na, isótopo principalmente producido, tiene un período corto y su radiactividad decrece muy rápidamente; en un período de 15 horas, emite 2 γ , 1,38 y 2,76 Me V.

Desde el punto de vista protección y mantenimiento, se necesita

¹ Cf. tecnología de este metal.

² Un cierto número de resultados serán pues válidos, salvo observación explícita para el NaK.

un período de tiempo antes que pueda intervenir personal en la zona interesada.

En la práctica se debe minimizar este inconveniente mediante ciertos gastos.

En la introducción a los metales líquidos, hemos precisado las razones conducentes a la instalación de un ciclo de fluido secundario.

Este sistema es hasta ahora *común a todos los reactores enfriados por sodio*.

b) Reactividad química con el agua y el oxígeno

Fuera de los problemas ligados a la corrosión, al que concierne la reacción Na-agua, es importante considerar desde el estudio de una instalación utilizando estos flúidos.

Con este objeto damos los resultados conocidos:

1º *En ausencia de aire*, y en presencia de exceso de uno de los flúidos la reacción Na-agua, es lenta; comparada a la reacción de tipo explosivo, ella produce, según el nivel de temperatura, *hidrógeno gaseoso e hidróxido de Na*, u *óxido de Na*.

Débiles fugas de agua en el Na (a través de una soldadura por ejemplo):

— los productos de la reacción pueden disolverse en el Na.

Fugas más importantes:

— el hidrógeno gaseoso, aparecerá en el gas de cobertura, contenido en el depósito de expansión.

2º *En presencia de aire*, la reacción Na-agua, es frecuentemente acompañada de hidrógeno libre, con el oxígeno del aire (reacción explosiva).

Esta posibilidad ha conducido estudiar, cosa que es realizable, la recuperación del hidrógeno libre.

N.B. ver en 7.1.4. fuego de Sodio.

3º *El oxígeno* puede introducirse:

— por entrada de aire accidental.

— como impureza, en el gas inerte utilizado sobre la superficie libre del líquido.

— como impureza intrínseca.

Si luego este oxígeno pasa en el sodio, éste pierde la ventaja que representa en el estado puro, que es la de no ser corrosivo para con la mayor parte de los metales usuales.

Debido a que la *solubilidad del óxido de sodio* en el mismo sodio, *decrece con la temperatura*, su precipitación puede efectuarse en los puntos fríos, de donde, los riesgos de *taponamiento*, o bien erosión y deterioro más rápido de las partes móviles, (bombas, compuertas).

4º En razón de la elevada presión que reina del lado del agua, en un intercambiador agua-Na, una ruptura cualquiera, producirá un pasaje del agua al sodio que verá aumentada su presión, si es que no ha sido instalado, previamente, algún dispositivo para evitar este aumento de presión.

Siendo la reacción agua-Na, exotérmica, la presión y la temperatura que resultan de esta reacción son un problema.

Veremos más adelante los medios técnicos existentes para paliar estas dificultades.

7.1.2. *Compatibilidad de los materiales con el sodio líquido.*

- *Hierro puro*: a pesar de resistir a 500 - 600° C, al Na exento de óxido, sus propiedades mecánicas, lo hacen inutilizable.

La acción del óxido es nefasta.

Aceros inoxidables austeníticos.

- Materiales que aparecen como los más cómodos, por lo tanto, los más utilizados (reservas en cuanto al envainado). Se apropian de un Na a 30 ó 40 p.p.m. de oxígeno, el que puede ser obtenido fácilmente con la ayuda de un dispositivo llamado *cepo frío*¹, aún sobre los circuitos a gradiente del orden de 300° C.
- *Los diversos matices*, son prácticamente *equivalentes*, el espesor del metal corroído es, generalmente, del orden de *algunos micrones por año*, a 600° C, por ejemplo.

La corrosión es por lo tanto, *muy débil* y sin peligro para la integridad del material continente.

¹ Visto con más detalle en el párrafo dedicado a la purificación.

- Sin embargo, inconvenientes ya señalados de los emisores
- desde que la *cantidad de oxígeno*, en el Na, es importante, por ejemplo 0,6 %, los aceros austeníticos son *severamente corroidos* a partir de los 550° C.

Aceros ferríticos

- son más afectados por las dosis notables de óxido.
- Tienden a ser *decarbурados* (en particular para los aceros con un tenor de Cr < 1 %) abultamiento de los granos *disminución de las propiedades mecánicas*.
- mediante ciertas precauciones son capaces de competir seriamente con los austeníticos.

Aleaciones con base Níquel.

- Transferencia de masa importante para el Inconel, por encima de los 760° C, con transferencia preferencial para el níquel (constatado de acuerdo a los tenores observados en los depósitos en las zonas frías).

Niobio.

- corrosión caracterizada por pérdida de peso.
- sensibilidad marcada al *tenor de óxido del metal líquido Na* a las temperaturas usuales, 600° C, la utilización de un *cepo frío no es suficiente* para limitar la corrosión a un valor aceptable.
- tasa de corrosión admisible, con el Na conteniendo menos de 5 p.p.m. de oxígeno.
- contrariamente a los aceros inoxidable, se recubre *de una capa de óxido poco adherente*.
- de donde, se necesita disponer de un Na empobrecido en oxígeno, por medio de un *cepo caliente*.

Vanadio.

- tiene el mismo comportamiento que el Nb.

Zirconio o Titanio.

- Disuelven fácilmente al oxígeno, de donde el riesgo de una disminución de las propiedades mecánicas.
- exigen, por lo tanto, una *gran purificación del Na*.

Uranio.

- reacción de oxidación dominante: tasa de corrosión.
10 mg/cm²/mes en Na estático a 100 p.p.m. de oxígeno a 750° C.
600 mg/cm²/mes en Na dinámico, a 50 p.p.m. de oxígeno a 600° C.

Grafito Cerámico.

- intervienen para el grafito poros, choques térmicos y modos de fabricación, estudiados con más atención, en un párrafo aparte.

7.1.3. Purificación del Na.

Si bien la instalación correspondiente, podrá ser encaminada en el estudio general de los esquemas, es conveniente verla aquí, en relación con los problemas de corrosión.

El llenado de un circuito es generalmente realizado con sodio filtrado, pero la *desoxigenación continua*, es indispensable en razón del enriquecimiento en oxígeno proveniente de ligeros defectos de estanqueidad, o restos absorbidos o combinados sobre las superficies.

La purificación continuada debe ejercerse, a la vez, sobre el sistema primario y sobre el sistema secundario, cuando este último existe.

Tres principales métodos son utilizados:

- cepos fríos.
- cepos calientes.
- desoxidantes solubles, y además,
- inhibidores.

a) Cepos fríos.

El principio se basa en la disminución rápida de la solubilidad del óxido de Na con la temperatura, por lo tanto, si existe un punto frío, en el circuito, el óxido se deposita ahí. Se deriva una fracción del sodio en circulación, (aproximadamente el 1 %) luego de haberlo refrigerado en un *economizador*.

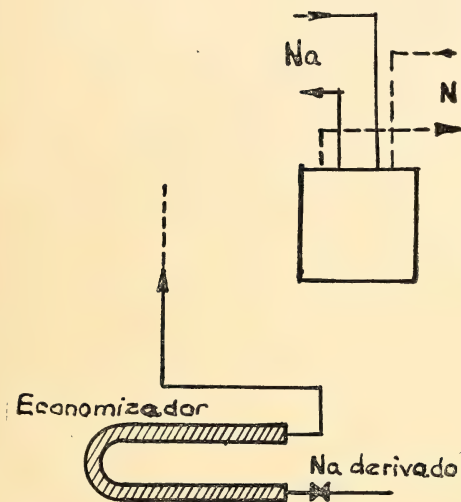


Figura 16

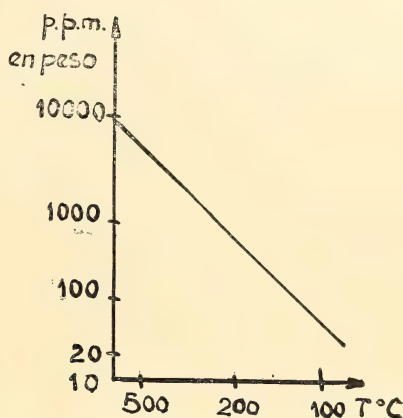


Figura 17

El cepo frío debe tener una *muy grande superficie interna*. Es por ello, que se lo llena de una tela metálica de acero inoxidable que retiene al óxido precipitado.

Ordenes de Grandor.

A 130° C se puede reducir la tasa de oxígeno a 10 ó 15 p.p.m. lo que es suficiente frente a los aceros inoxidables austeníticos.

El control está asegurado por los *indicadores de taponamiento* cuyo principio es el mismo que el del cepo. Se mide la variación de caudal de una parte del Na derivado, a través de una placa perforada.

En efecto, se utiliza aquí la propiedad de transferencia de masa por gradiente térmico.

b) Cepo caliente.

Estos cepos son utilizados cuando se desea obtener una purificación mayor: *hasta 3 ó 5 p.p.m.* (caso del Va, Nb, Ta, por ejemplo).

Estos cepos están generalmente llenos de Zirconio o de aleaciones Zr - Ti, en forma de virutas o de cintas delgadas enrolladas.

El tenor de oxígeno es disminuido por reducción química del óxido de sodio (a 600° C o más), el oxígeno es así fijado.

c) *Desoxidantes solubles.*

Un metal disuelto puede jugar el mismo rol. por ejemplo la presencia de 100 a 200 p.p.m. de magnesio en el Na puede bajar la dosis de oxígeno a algunas p.p.m. Existe sin embargo el inconveniente de la inestabilidad de la solución obtenida, y además riesgo de depósitos.

d) *Inhibidores.*

Se busca promover la formación de una capa protectora en la superficie del medio continente, con un elemento previamente disuelto en el Na.

7.1.4. Fuego de Sodio e incidencia sobre la seguridad de los reactores.

a) *Fuego de Sodio.*

El sodio existente en el circuito primario puede quemarse en presencia de aire, produciendo cantidades apreciables de energía: este fuego se caracteriza por ser de llamas pequeñas, y por producir abundantes humos de óxido, los que son corrosivos para los metales, en presencia de humedad.

Las temperaturas que se pueden alcanzar son muy elevadas y por consecuencia, pueden producirse daños en las estructuras secundarias.

Es por ello, que se busca provocar la inmediata extinción. *La extinción de un fuego de sodio es posible, por ausencia del oxígeno que lo provoca.*

— se encierra el *Na encendido*, en un recinto estanco al aire ¹ se le recubre de un material que cierre el paso al O₂, ejemplos:

- arena seca
- carbonato de sodio
- piedra de cal en polvo
- negro de humo, etc.

¹ Muy costoso, pero no es un precio determinante, por ejemplo, en la construcción de centrales a reactores rápidos.

Observación: jamás utilizar

- agua
- hidrocarburos clorados, como el tetracloruro de carbono,

porque las explosiones resultantes, dispersarían el líquido en llamas.

Notemos que las pérdidas de una instalación de sodio provocan raramente incendios de gran importancia. Esto es debido a la débil presión de servicio del Na; luego en general, para pequeñas fisuras, no son cantidades importantes de sodio las que entran en juego.

Deben estar previstos, *dispositivos detectores de fugas*.

b) Seguridad de los reactores.

Desde este punto de vista, la combustión total del sodio primario, es tomada como hipótesis máxima que cuenta, de la más grave dispersión posible de radiactividad.

El accidente mayor está ligado a la fracción de los productos de fisión liberados por una fusión accidental de un elemento combustible en el núcleo, y que se distribuye en el aire, como consecuencia del fuego de Na.

El yodo es el producto que tiene la mayor importancia.

Se estudian, actualmente, los modos de retención de este último: los resultados muestran que este producto puede ser retenido selectivamente, en la costra de óxido que se forma sobre la superficie del sodio que arde.

Estas consideraciones son importantes en cuanto a la elección de un sitio donde instalar la central.

7.2. LA CIRCULACIÓN DEL SODIO ¹.

7.2.1. Estanqueidad

Una estanqueidad perfecta es necesaria por las razones ya vistas, en particular, en vista de evitar la contaminación por el oxígeno y los incendios.

Esto tiene por consecuencia, realizar las uniones íntegramente soldadas y sin juntas, (salvo en las partes que no están en contacto con el sodio).

¹ Los intercambiadores de calor; serán estudiados en párrafo separado.

7.2.2. *Gas de Cobertura.*

Toda superficie libre de sodio líquido, debe ser cubierta por un gas inerte: A, N, He por ejemplo.

Este gas, antes de su introducción debe ser perfectamente purificado. Existen, pues, circuitos auxiliares de gas.

7.2.3. *Pre calentamiento de la instalación, antes de llenarla con Na.*

El pre calentamiento, a temperaturas de 150 - 175° C, puede ser realizado según diversos métodos, cuya elección se hace teniendo en cuenta:

- el precio
- precisión del control de temperatura
- uniformidad de la temperatura
- temperatura máxima deseada
- deformaciones térmicas engendradas
- comodidad de puesta en sitio

Se utiliza, por ejemplo:

- 1º *Arrolamientos eléctricos calefactores*, fijos sobre las paredes de los depósitos de las cañerías.
- 2º *Calentamiento eléctrico por inducción*, que utiliza la cañería como material magnético (es necesario recubrir la cañería con un acero ferrítico).
- 3º *Calentamiento por gas* (aire, nitrógeno, gas de combustión): contenido en un conducto anular, alrededor de la cañería.

El primer método parece el mejor adaptado a los elementos de formas geométricas irregulares (intercambiadores, bombas).

7.2.4. *Bombas de circulación*

Existen tres tipos de bombas de circulación de sodio:

- Las bombas centrífugas, derivadas de las bombas clásica;
- las bombas electromagnéticas, en las cuales, la única parte móvil, es el fluido mismo;
- las bombas combinación de ambos procedimiento (actualmente en ensayo).

a) *Características generales*

Las bombas centrífugas son utilizadas en la mayoría de los grandes reactores refrigerados por sodio.

Muchas decenas de bombas han sido puestas en servicio con capacidades que llegan hasta 3.000 m³/hora.

Las bombas electromagnéticas, cuyo rendimiento es mucho más débil, han sido frecuentemente usadas.

- Varias centenas con capacidades que llegan hasta 2.300 m³/hora.

Con las bombas combinadas, se busca utilizar las mejores características de las bombas electromagnéticas, tratando de aumentar el rendimiento y la facilidad de control.

b) *Bombas centrífugas*

La bomba propiamente dicha es del tipo clásico. El problema mayor es la *estanqueidad absoluta*, particularmente en los pasajes del árbol.

Esta estanqueidad se puede obtener:

- *por juntas solidificadas*, un pedazo refrigerado está previsto, en la cual, el metal líquido puede ser solidificado, y por ello, formada la junta.

Por gas: la bomba es vertical ¹, por encima de la superficie libre del sodio se encuentra un gas neutro que debe permitir una estanqueidad en los dos sentidos:

- retención de gas inerte en la bomba en el caso en que fuera posible el escape de gases radioactivos.
- necesidad de evitar entradas de oxígeno.

Esto necesita dos dispositivos montados en serie:

- junta de interdicción a laberinto
- guarnición mecánica giratoria en baño de aceite.

¹ Esta situación permite colocar el motor de impulsión por encima de la protección en el caso de una bomba impulsora de sodio radioactivo.

NOTAS:

- Se utiliza a menudo un tranquilizador destinado a hacer más homogénea la aspiración. El *largo* total puede ser de *varios metros*.
- La bomba misma está sumergida en una cuba formando parte del circuito.
- Este tipo de bomba permite alcanzar un buen rendimiento y performances.

c) Bombas electromagnéticas

Estas bombas no poseen problemas delicados de estanqueidad. Su principio de funcionamiento está basado en la acción combinada de una corriente eléctrica y de un campo magnético (regla de los tres dedos).

Si bien este sistema es simple y no necesita sino un pequeño mantenimiento, demanda en cambio intensidades de corriente muy elevadas (varias decenas de millares de amperes) mientras que las diferencias de potencial en los bornes pueden ser del orden del volt.

La velocidad del fluido resulta débil, así como la potencia útil y el rendimiento.

Existen diferentes tipos de bombas electromagnéticas.

Bombas de corriente continua

- campo constante
- corriente continua provista por una fuente exterior.

Ventajas:

- gran simplicidad
- funcionamiento a alta temperatura: 500 a 600° C
- ningún problema de refrigeración
- posibilidad de utilización de fluidos activos.

Inconvenientes: el inconveniente mayor es el de exigir decenas o aún centenas de millares de amperes bajo 0,5 a 1 volt; es el caso de las grandes bombas.

Rendimiento:

15 a 20 % para las pequeñas bombas
40 a 50 % para las grandes bombas.

Bombas de corriente alterna monofásica

Para estas bombas los *rendimientos* son aproximadamente 3 veces menores que los de las bombas a corriente continua, *inferior al 10 %* para pequeñas bombas utilizables hasta 20 m³/h y 2 a 3 b.

Bombas de inducción (corriente alterna trifásica)

El funcionamiento es análogo al de un motor de inducción.

El metal líquido juega el papel de rotor de un motor, pero de hecho se tiene una traslación.

Ellas pueden alcanzar un *rendimiento del 45 %*.

Señalemos que aquí la tubería es de forma complicada.

d) Bombas combinadas.

En las bombas electromagnéticas mecánicas, un electroimán es puesto en rotación por un motor de velocidad constante en la proximidad del metal líquido; el campo magnético desplazándose a través del líquido induce corrientes de Foucault que reaccionan con el campo para crear una fuerza aplicada al fluido.

Este tipo de bomba presenta las siguientes ventajas:

- No necesita de estanqueidad en el árbol.
- El caudal de Na puede ser controlado haciendo variar simplemente la corriente continua de baja tensión que alimenta la bobina de campo.

(Continuará)

INDICE GENERAL DEL TOMO CLXXXV

	Pág.
SERIE I, CIENCIAS	
MÁXIMO VALENTINUZZI Y TEODOMIRO VÁZQUEZ. — Desarrollo de cultivos de <i>Tetrahymena pyriformis</i> en campo magnético estático homogéneo...	3
FERNANDO VOLPONI Y HÉCTOR MARCONI. — Sobre la distribución espacial de la actividad sísmica.....	105
HÉCTOR FERNÁNDEZ, WALTER JUNG Y GUSTAVO GUERRA. — Contribución a la química del ácido sórbico.....	119
M. A. COPELLO Y E. A. DE DORFMAN. — El empleo del bismuto (III) en la determinación quelatovolumétrica del ión fosfato.....	129
 SERIE II, CIENCIAS APLICADAS	
G. ZAMPIGHI, S. BERDICHEWSKY Y P. KITTL. — Conocimientos actuales sobre dientes, especialmente los obtenidos por microscopía electrónica..	57
 INSTITUTO DE ALTOS ESTUDIOS ELECTRICOS	
J. P. ROUX. — Centrales nucleares. II. Los materiales nucleares no combustibles (<i>Continuación</i>).....	31, 88, 136
BIBLIOGRAFÍA.....	55, 104

**Comisión de Redacción de los
ANALES DE LA SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA**

Ing. Agr. Arturo Burkart
Dr. Horacio H. Camacho
Ing. Roberto D. Cotta
Cap. de Fragata Luis M. de la Canal
Ing. Pedro Longhini
Ing. Agr. Arturo E. Ragonese
Cltte. Rodolfo N. M. Panzarini
Ing. Agr. José A. Pastrana
Dr. Otto Schneider
Dr. Andrés O. M. Stoppani
Dr. Máximo Valentinuzzi
Dr. José Federico Westerkamp



3 9088 01357 3662

Correo
Argentino
Central «B»Franqueo pagado
Concesión N° 1186Tarifa reducida
Concesión N° 6247

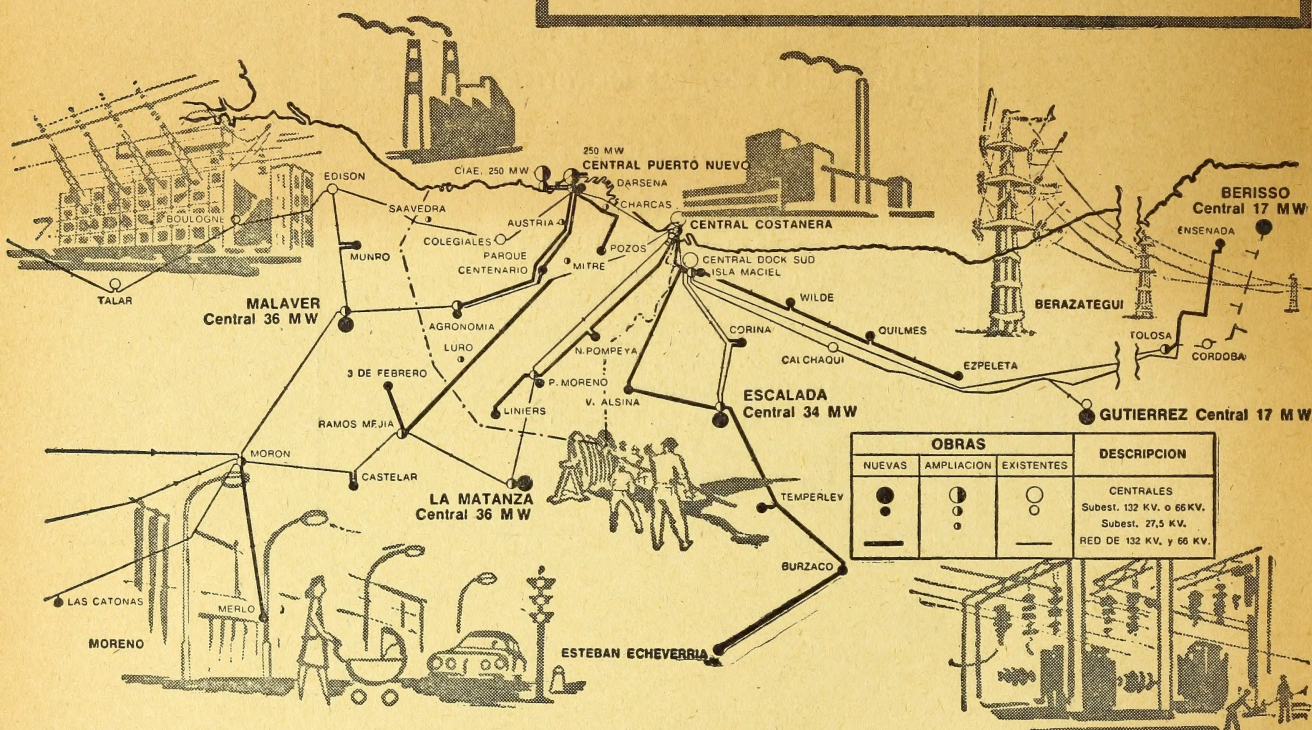
\$ 47.500.000.000

PLAN DE OBRAS 1968/69

Con el importante apoyo del BANCO MUNDIAL, Servicios Eléctricos del Gran Buenos Aires S.A. construirá nuevas centrales eléctricas, sub-estaciones y extenderá redes de distribución, por un total de \$ 47.500.000.000.- Estas obras se realizarán de inmediato en la Capital y Gran Buenos Aires.

MEJORAS EN EL SERVICIO

	GENERACION	TRANSMISION	DISTRIBUCION
ANTES	1370 MW	1750 MVA	1850 MVA
DESPUES	1760 MW	3510 MVA	2780 MVA
% DE MEJORA	28,5 %	100 %	50 %



OBRAS			DESCRIPCION
NUEVAS	AMPLIACION	EXISTENTES	
●	○	○	CENTRALES
—	—	—	Subest. 132 KV. o 66 KV.
—	—	—	Subest. 27,5 KV.
—	—	—	RED DE 132 KV. y 66 KV.

INVERSIONES (en millones de pesos)

GENERACION	10.325
TRANSMISION	8.950
DISTRIBUCION	28.225
TOTAL (en 18 meses)	47.500

Igual a 135 MILLONES DE DOLARES

EL 90% SE HARA CON LA INDUSTRIA Y EL TRABAJO DEL PAIS

FINANCIACION (en millones de pesos)

RECURSOS PROPIOS	23.750.-
BANCO MUNDIAL	19.250.-
PROVEEDORES Y EXIMBANK	4.200.-
OTROS	300.-
TOTAL DEL PLAN	47.500.-

EN LOS PROXIMOS 18 MESES SE DUPLICARA EL VOLUMEN DE COMPRAS... Y SE TRIPLICARA EL VOLUMEN DE OBRAS CIVILES Y MONTAJES EN EL PAIS.

segba

Y ESTA ES LA 1ª ETAPA DEL PLAN DE \$ 107.000.000.000.- HASTA 1970